ZUR

# KENNTNISS DES FURFURYLAMINS.

---

## INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VON DER

PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

GENEHMIGT

UND

ZUGLEICH MIT DEN THESEN ÖFFENTLICH ZU VERTEIDIGEN

AM

2. FEBRUAR 1891, 12½ UHR

VON

**A. DEUTZMANN**

AUS BARMEN.

---

OPPONENTEN:

E. KOMOLL, CAND. PHIL.
E. AMBERG, CAND. MED.
F. FINK, DR. MED.

---

BERLIN.

DRUCK VON G. BERNSTEIN.

SW., ZIMMER-STR. 94.

Herrn Eduard Schoeller

in Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

# Historisch-Theoretischer Teil.

## Geschichte der Darstellungsmethoden primärer Amine.

—×—

Mit dem Gattungsnamen »Amine« bezeichnet man solche Derivate des Ammoniaks, die aus letzterem durch Eintritt von Alkoholradikalen an Stelle von Wasserstoffatomen entstanden zu denken sind. Je nachdem ein, zwei oder drei Wasserstoffatome ersetzt sind, heissen diese Basen primäre, sekundäre und tertiäre. Endlich leiten sich von dem einwertigen Radikal »Ammonium $NH_4$« durch vierfache Substitution die sog. Ammoniumbasen ab.

Unter den verschiedenen Klassen stickstoffhaltiger organischen Basen nehmen die Amine als direkte Abkömmlinge des Ammoniaks und somit Basen κατ' ἐξοχήν die erste Stelle ein. Für die Geschichte der Chemie ist ihre Entdeckung von Epoche machender Bedeutung gewesen, und ist seitdem dies Gebiet, namentlich durch die meisterhaften Arbeiten A. W. Hofmanns eins der bestuntersuchtesten.

Die weitaus bedeutendste Klasse ist die der primären Amine, deren ungemeine Reaktionsfähigkeit sie zu den vielleicht am besten charakterisierten chem. Individuen macht. Hier sei nur kurz erinnert an die Carbylamin- und Senfölreaktion und die intensive Rotfärbung mit Furfurol.

Wenn wir in Folgendem versuchen, im Umriss die Geschichte der Darstellungsmethoden primärer Amine zu geben, so ergiebt sich als das natürlichste Einteilungsprinzip der Unterschied aromatischer und aliphatischer Amine, um so mehr auch, da nur in seltenen Fällen dieselbe Darstellungsmethode für beide Geltung hat. Zwingend für ihre Trennung in diese zwei Gruppen sind jedoch vor allem die grossen Unterschiede im Verhalten, so dass man die aliphatischen Amine als Abkömmlinge des Ammoniaks oder eigentliche Amine, die aromatischen zweckmässiger als Benzolderivate definiert. Es erklärt sich so, dass die aliphatischen, wie das Ammoniak, leicht-

flüchtig sind und Kohlensäure anziehen, Lackmus bläuen und wasserlöslich sind, Eigenschaften, die den aromatischen nicht zukommen. Letztere sind weit schwächere Basen, da die Phenylgruppe negativ ist. Bei Eintritt von Halogen oder Nitrogruppen in den Kern wird die basische Natur noch mehr abgeschwächt, sodass die Salze schon durch Wasser zersetzt oder nicht mehr existenzfähig sind (wie $C_6H_3Cl_2NH_2$, $C_6H_3(NO_2)_2NH_2$). Wichtiger sind Unterschiede rein chemischer Natur. Beide Klassen primärer Amine reagiren mit salpetriger Säure. Während diese jedoch bei den aliphatischen Spaltung veranlasst gemäss der Gleichung

$$RNH_2 + NO_2H = N_2 + H_2O + ROH$$

(Hofmann) [1]), ist das Stickstoffatom bei den aromatischen Aminen weit fester mit dem Kern verbunden und vermag sich mittels der beiden reaktionsfähigen Affinitäten mit dem Stickstoffatom der salpetrigen Säure zu verketten unter Bildung von höchst charakteristischen Azo- und Diazokörpern.

Die Entdeckung der Amine fällt in das Jahr 1849.

Organische Basen waren schon seit langem bekannt und Gegenstand der eingehendsten Untersuchungen. Ueber ihre Constitution bestanden, gemäss den damals herrschenden Ansichten, zwei Auffassungen, die eine von Berzelius [2]), die man am besten mit dem Namen der Ammoniaktheorie bezeichnet, die andere von Liebig [3]), welche Amidtheorie genannt werden müsste. Berzelius nahm in Uebereinstimmung mit seiner elektrochemischen Theorie in den organischen Basen die Präexistenz des Ammoniaks an, dem sich organische Paarlinge aus Kohlenstoff, Wasserstoff und selbst Sauerstoff und Schwefel zugesellt haben, und weist zur Stütze seiner Ansicht auf die Verbindungen mit Säuren hin und dass durch direkte Aufnahme von Ammoniak manche Körper in Alkaloide übergehen. (Thiosinnamin, Furfurin, Amarin). Liebig, dessen Radikaltheorie einen grossen Fortschritt in der Geschichte der rationalen Chemie bedeutet, sprach sich gegen die Präexistenz des Ammoniaks aus, konnte sich aber für seine Annahme der Substitution eines Wasserstoffatoms nur auf die damaligen Untersuchungen der Säureamide berufen, von denen das Oxamid von

---

[1]) Hofmann, Ann. LXXV 356.

[2]) Berzelius, Lehrbuch Bd. V.

[3]) Liebig, Handwörterbuch der Chemie von Liebig, Poggendorff und Wöhler I, 698.

Dumas entdeckt worden war. Auf eine Formel gebracht, war die Berzeliussche Ansicht:

$$NH_3 + x \text{ (x beliebige organische Verbindung)},$$

die Liebigsche:

$$NH_2 + y \text{ (y ein organisches Oxyd oder Chlorid)}.$$

Die bezügliche Stelle aus Liebigs Handwörterbuch lautet:

„Wenn wir im Stande wären, den Sauerstoff in dem Äthyl- und Methyloxyd und in den Oxyden von zweibasischen Radikalen zu vertreten durch ein Aequivalent Amid, so würden wir, ohne den geringsten Zweifel, Verbindungen haben, die sich ganz dem Ammoniak ähnlich verhalten würden. In einer Formel ausgedrückt würde also eine Verbindung $H_2N$, $C_4H_5 = ad$, ae basische Eigenschaften besitzen."

Der erste, der diese Basen entdeckte und richtig interpretierte, war Wurtz [1]). Indem er von der Erfahrung ausging, dass Cyansäure CONH mit $H_2O$ resp. wässrigem Alkali sich in $CO_2$ und $NH_3$ zersetzt, schloss er, dass unter denselben Bedingungen die von ihm im Vorjahre entdeckten Isocyansäureäther CONR — Kohlensäure und alkyliertes Ammoniak liefern würden. Der Versuch bestätigte die Annahme und die so entstandenen Verbindungen sah er gemäss der dualistischen Radikaltheorie als Verbindung von Methyl, Äthyl, Amyl mit Amid an [2]). Dieselbe Spaltung erlitten auch Cyanursäureäther und die aus den Äthern dargestellten Harnstoffe. Das Schema der Umsetzung ist folgendes:

$$CO : NR + 2KOH = CO_3K_2 + H_2NR$$
$$(CO : NR)_3 + 6KOH = 3CO_3K_2 + 3H_2NR,$$

analog bei den Harnstoffen:

$$H_2N \cdot CO \cdot NHR + 2KOH = H_3N + H_2NR + CO_3K_2.$$

In dasselbe Jahr 1849 fällt die direkte Darstellung der Amine aus dem Ammoniak durch Hofmann. Bei Gelegenheit seiner Untersuchungen des Anilins [3]), dessen künstliche Darstellung Zinin gelehrt hatte und welches Hofmann nach der Liebigschen Auf-

---

[1]) Wurtz, Compt. rend. XXVI 368; XXVII 241; XXVIII 223; Ann. de Chim. et de Phys. XXX 443; Pogg. Ann. LXXVI 318.

[2]) Wurtz, Compt. rend. XXVIII 223.

[3]) Hofmann, Ann. LXVI 129; LXVII 61, 129; LXX 129, LXXIII 180; LXXIV 1, 33 (117).

fassung für ein substituiertes Ammoniak hielt, versuchte er ein zweites Wasserstoffatom durch ein Radikal zu ersetzen, und zwar dachte er zuerst an die Phenylgruppe selbst. Phenol wirkte jedoch nicht ein, Phenylchlorid und -bromid war zu schwer zu beschaffen, deshalb benutzte er ein halogenisiertes Alkyl der Fettreihe $I C_2H_5$. Dasselbe wirkte auf Anilin ein und das so erhaltene Additionsprodukt sah Hofmann als Salz einer disubstituierten Base an, gemäss der Umsetzungsgleichung:

$$C_6H_5NH_2 + R I = C_6H_5NH \cdot R \cdot H I.$$

Ohne Zweifel musste dieser Erfolg Hofmann anregen, jetzt auch an die Substitution eines Wasserstoffatoms des Ammoniaks zu denken, und zwar ging er hierbei von der Ueberlegung aus: wie $NH_3$ und $HI$ sich zu $NH_4I$ vereinigten, so müsste auch $I C_2H_5$ als schwache Säure mit $NH_3$ ein äthyliertes Jodammonium geben. Der Versuch bestätigte nicht nur diese Voraussicht, sondern auch die weitere Supposition, dass $C_2H_5NH_3I$ durch starkes Alkali nicht wieder in $NH_3$ und $I C_2H_5$, sondern in $C_2H_5 \cdot NH_2$ und $IH$ zerlegt werde. Die Einwirkung von $C_2H_5I$ auf $NH_3$ hatte jedoch noch ein überraschendes Resultat. Es fand auch eine weitere Substitution der Wasserstoffatome des Ammoniaks durch Alkyl statt und führte zu zwei- und dreifach substituierten Ammoniaken [1]) und endlich (ein Beweis für die Fünfwertigkeit des Stickstoffs) zu Ammoniumbasen [2]). Der Prozess veranschaulicht sich in folgenden Gleichungen:

$$(NH_3 + R I) = RNH_2 \cdot H I$$
$$2(NH_3 + R I) = R_2NH \cdot H I + NH_3 \cdot H I$$
$$3(NH_3 + R I) = R_3N \cdot H I + 2NH_3 \cdot H I$$
$$4(NH_3 + R I) = R_4N \cdot I + 3NH_3 \cdot H I.$$

Aus diesen Salzen machte starkes Alkali die Basen frei. Das Ammoniak erwies sich durch diese Entdeckung als Prototyp einer fast endlosen Reihe von Verbindungen.

Die Tragweite dieser Entdeckungen mögen nur einige Bemerkungen andeuten. Wesentlich ist wohl vor allem, dass die Methode synthetischer Natur war, dann wurde der Chemie ein weites Gebiet neuer Körper eröffnet, und bot die Kenntniss der substituierten Ammoniake, neben den Williamsonschen Untersuchungen der Äther und Gerhardts Entdeckung der Säureanhydride,

---

[1]) Hofmann, Ann. LXXIII 91; LXXIV 117, LXXV 356.
[2]) Hofmann, Ann. LXXIX 1.

den Hauptstützpunkt für die von letzterem im Jahre 1853 aufgestellte Typentheorie.

Gehen wir nun näher auf die Darstellungsmethoden primärer Amine ein und beginnen mit den aromatischen.

Im Jahre 1826 beobachtete Unverdorben[1]) bei der Destillation von Indigo eine Base, welche mit Säuren ausgezeichnet krystallisierende Salze lieferte und deshalb von ihm Krystallin genannt wurde. Runge[2]) untersuchte 1834 Steinkohlentheeröl und fand darin eine flüchtige basische Verbindung, welche die Eigenschaften hatte, mit Chlorkalklösung eine lazurblaue und in ihren Salzlösungen eine veilchenblaue Farbe zu geben, weshalb er sie Kyanol nannte. Im Jahre 1840 nahm Fritsche[3]) die Unverdorbenschen Untersuchungen des Indigo wieder auf und fand bei der Destillation mit Ätznatron eine Base, deren Formel er zu $C_6H_7N$ ermittelte. Er nannte sie Anilin. 1842 erfolgte die erste künstliche Darstellung von Anilin durch Zinin[4]). Er reduzierte Nitrobenzol mit Schwefelammonium in alkoholischer Lösung, und zwar verfuhr er dabei so, dass er in eine mit Ammoniak gesättigte, alkoholische Lösung von Nitrobenzol Schwefelwasserstoff einleitete, wobei die Lösung zu einer Masse gelber Nadeln erstarrte, die nach einiger Zeit auf 100° erhitzt, vom Schwefel abgegossen und destilliert wird. Die so gewonnene Base nannte er Benzidam. Fritsche[5]) erklärte zu gleicher Zeit, dass diese Base mit dem von ihm gefundenen Anilin identisch sei. Aber erst Hofmann[6]) bewies experimentell die Identität von Unverdorbens Krystallin, Runges Kyanol, Fritsches Anilin mit dem von Zinin dargestellten Benzidam und schlug den Namen Phenamid vor. Als später durch Hofmanns bereits erwähnte Versuche die substituierten Ammoniake bekannt und das Anilin auch als solches erkannt wurde, änderte man den Namen in Phenylamin um. Um jedoch den Unterschied, der zwischen fetten und aromatischen Aminen besteht, auch im Namen auszudrücken, veranlasste Griess[7]), die aromatischen Amine Amidoverbindungen

---

[1]) Unverdorben, Pogg. Ann. VIII 397.

[2]) Runge, Pogg. Ann. XXXI 65, 513; XXXII 331.

[3]) Fritsche, Journ. f. pr. Ch. XX 453.

[4]) Zinin, Bull. scientif. X 18; Ann. XXXXIV 283; Journ. f. pr. Ch. XXVII 149.

[5]) Fritsche, Bull. scientif. X 9.

[6]) Hofmann, Ann. XXXXVII 37.

[7]) Griess, Ann. CXXI 258.

zu nennen. Demgemäss erhält das Anilin im System den Namen Amidobenzol.

Die Fortschritte, welche die Darstellungsweise aromatischer Basen erfuhr, bestehen wesentlich in der Veränderung des Reduktionsmittels. Als Ausgangsmaterial haben sich die leicht darzustellenden Nitroverbindungen im wesentlichen bewährt, jedoch sind eine Reihe höchst interessanter Methoden erwähnenswert, auf anderem Wege zu Anilin, Substituten desselben, Homologen Diaminen u. s. w. zu gelangen.

Die Wirkungsweise des Zininschen Reduktionsmittels ist in einer Reihe von Untersuchungen, die jedoch zum Teil erst der jüngsten Zeit angehören, aufgeklärt worden. Hofmann [1]) wandte kurz nach der Zininschen Entdeckung dessen Methode auf Dinitrobenzol an, wobei sich indessen zeigte, dass nur eine Nitrogruppe reduziert wird. Später wiesen Zincke und Rinne [2]) nach, dass alle Dinitrobenzole sich so verhalten. Keine Reduktion findet statt nach Beilstein und Kurbatow [3]), wenn zur ursprünglichen Nitrogruppe eine zweite oder ein Chloratom in Ortho-Stellung sich befindet; es wird in diesem Falle die Nitrogruppe oder das Chloratom durch Schwefel ersetzt.

Nach Zinin sind eine grosse Anzahl Reduktionsmittel vorgeschlagen worden. Beachtenswert ist Hofmanns [4]) Vorschlag: Zn und HCl, ursprünglich zum Nachweis geringer Mengen Benzol bestimmt, welches in Nitro- und Amidoverbindung übergeführt wird. Wöhler [5]) wandte das von ihm als Reduktionsmittel entdeckte Arsentrioxyd und Natronlauge an; und Vohl [6]) zeigte, dass das giftige Arsentrioxyd auch durch Traubenzucker ersetzt werden könnte. Technisch wichtig ist die Béchampsche [7]) Methode der Reduktion mittels Eisenfeilspähne und Essigsäure (in der Praxis durch die billigere Salzsäure ersetzt). Dies Reduktionsmittel wirkt ähnlich wie $SH_2$ und ist ebenfalls nur in den Fällen anwendbar, wo die entstehende Base ohne Zersetzung flüchtig ist. Als

---

[1]) Hofmann, Ann. LVII 201.
[2]) Zincke und Rinne, Ber. VII 869, 1374.
[3]) Beilstein und Kurbatow, Ann. CLXXVI 36. Ber. XI, 2056, 1156.
[4]) Hofmann, Ann. LV 200.
[5]) Wöhler, Ann. CII 127.
[6]) Vohl, Jahresber. 1863, 410.
[7]) Béchamp, Ann. ch. [3] XXXII 401. Ann. CXXXXII 402.

energisches Reduktionsmittel wurde von Lautemann[1]) Jodwasserstoff und Jodphosphor vorgeschlagen und zur Reduktion der drei Nitrogruppen enthaltenden Pikrinsäure angewandt. Für das Laboratorium empfiehlt sich als die eleganteste Methode die von Beilstein[2]) der Reduktion mit Zinn und Salzsäure (zuerst angewandt von Roussin[3]) bei der Pikrinsäure) oder besser mit Zinnchlorid und Salzsäure. Das Zinn wird nach der Reduktion gefällt durch Schwefelwasserstoff, häufig auch durch Sodalösung. Das Reduktionsmittel wirkt sehr energisch, es werden alle Nitrogruppen reduziert. Es fand Anwendung zur Darstellung substituierter Aniline aus halogenisierten Nitrobenzolen und zwar wurden dargestellt Chloraniline von Beilstein und Kurbatow[4]), Bromanilin von Fittig und Mayer[5]), Jodanilin von Griess[6]). Um nach der Beilsteinschen Methode zu Nitroanilin zu gelangen, kann die Reduktion auf eine Nitrogruppe beschränkt werden nach Kekulé[7]), indem man die alkoholische Lösung von Dinitrobenzol mit der theoretischen Menge Zinn versetzt und Salzsäure einleitet, oder bei Anwendung von Zinnchlorür nach Anschütz[8]), indem man zur alkoholischen Lösung von Dinitrobenzol die berechnete Menge Zinnchlorür in mit Salzsäure gesättigtem Alkohol zutropfen lässt. Es sind ausserdem noch eine Reihe anderer Reduktionsmittel vorgeschlagen worden und finden in besonderen Fällen auch Anwendung, so die von Rudolph[9]) und Friedländer[10]) bei der Reduktion von Orthonitrobenzaldehyd angewandten Reduktionsmittel, Zinkstaub (in alkoholischer oder ammoniakalischer Lösung) und Zinn und Eisessig. Besondere Erwähnung verdient Gabriels[11]) Methode zur Reduktion ungesättigter Nitrosäuren. Er verwendet Ferrosulfat und Barytwasser oder Ammoniak.

Das gewöhnliche Reduktionsmittel Natriumamalgam ist bei

---

[1]) Lautemann, Ann. CXXV 3.
[2]) Beilstein, Ann. CXXX 242.
[3]) Roussin, Jahrb. f. Ch. 1861, 637.
[4]) Beilstein und Kurbatow, Ann. CLXXVI 36. Ber. XI 2056.
[5]) Fittig und Mayer, Ber. VII 1179.
[6]) Griess, Zeitschr. f. Ch. 1866, 218.
[7]) Kekulé, Lehrb. II 579.
[8]) Anschütz, Ber. XIX 2161.
[9]) Rudolph, Ber. XIII 310.
[10]) Friedländer, Ber. XV 2105.
[11]) Gabriel, Ber. XV 2299.

aromatischen Nitroverbindungen nicht anwendbar, denn es führt die Nitroverbindungen in Azoverbindungen über.

Eine andere Reihe Methoden könnte man im Gegensatz zu den erwähnten Reduktions-, als Substitutionsmethoden bezeichnen.

Zum Unterschied von den halogenisierten Alkylen der Fettreihe reagieren die der aromatischen Reihe mit Ammoniak nicht, dagegen gelingt der Austausch von Halogen gegen die Amidogruppe bei Gegenwart einer oder besser mehrerer Nitrogruppen, wie dies zuerst Clemm [1]) bei Trinitrochlorbenzol (Chlorid der Pikrinsäure) zeigte. Es ist hierbei eine Temperatur von 150°—180° erforderlich. Ebenso gelingt die Umsetzung noch leicht bei Dinitrochlorbenzol. Bei Gegenwart von nur einer Nitrogruppe ist zur Überführung in Nitroanilin zehn bis funfzehnstündiges Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak bei einer Temperatur von 180°—190° erforderlich (Zincke und Walker) [2]). Es reagieren so Ortho- und Parahalogenisierte Nitrobenzole, letztere schwieriger; Metaverbindungen dagegen reagieren nicht. Auch die Gegenwart mehrerer Halogene erleichtert die Umsetzung mit Ammoniak, wie Koerner [3]) bei Dibromnitrobenzol nachwies. Dass sich auch eine Nitro- gegen die Amidogruppe austauschen lässt, zeigte Laubenheimer bei Orthodinitrobenzol.

Eine zweite Reihe von Substitutionen sind die Umsetzungen nitrierter Phenoläther mit Ammoniak.

Dass sich die Äther nitrierter Phenole wie wahre Säureäther gegen Ammoniak verhalten, d. h. Amide bilden, fand Salkowski [4]) bei Gelegenheit seiner Untersuchung der Anissäure. Dinitroanissäure mit wässrigem Ammoniak in Röhren auf 140° erhitzt gab Dinitroparaamidobenzoësäure, die sog, Chrysanissäure. Salkowski führte die Reaktion bei anderen Nitrophenoläthern durch und fand die Leichtigkeit der Umsetzung der Anzahl der Nitrogruppen proportional, wobei auch die Stellung von Einfluss ist. Der Reaktion förderlich ist auch die Gegenwart einer Carboxyl-, neben der Nitrogruppe, wie Salkowski bei der oben angeführten Dinitro- und darauf bei der Mononitro-Annissäure zeigte, die dabei in die Nitroparabenzoësäure übergeht. Ein Phenoläther mit drei Nitrogruppen ist Pikrinsäureäther, welcher mit alkoholischem Ammoniak glatt in

---

[1]) Clemm, Ber. III 126.

[2]) Zincke und Walker, Ber. V 115.

[3]) Koerner, J. 1875, 309.

[4]) Salkowsky, Ann. CLXXIII 39. Ber. IV 870; Ber. V 722, 872; Ber. VI 40; Ber. VII 370.

Trinitroamidobenzol übergeht (Pikramid) [1]). Ebenso reagiert Dinitroanisol mit Ammoniak bei einer Temperatur von 120°. Von Mononitrophenoläthern reagiereren Ortho- und Paraverbindung bei 200° und zwar der letztere leichter. Bei der Metaverbindung dagegen gelingt die Umsetzung nicht, dieselbe Erscheinung wie bei Metabromnitrobenzol.

Versuche, vom Phenol aus durch Einwirkung von Ammoniak zu Anilin zu gelangen, eine Methode, die von hoher technischer Bedeutung wäre, hat die Geschichte der Chemie eiee grosse Anzahl zu verzeichnen.

Die ersten, die das Problem in Angriff nahmen, waren Laurent und Hofmann [2]), die Phenol mit wässerigem Ammoniak wochenlang bei höherer Temperatur behandelten, aber ohne Erfolg; später erhitzte Berthelot [3]) trockenes Phenolammoniak auf 280°; bei 24stündiger Einwirkung hatte sich noch kein Anilin gebildet. Bolley [4]) wiederholte den Berthelotschen Versuch mit alkoholischer Lösung bei einer Temperatur von 100° und erhielt geringe Spuren von Anilin (etwa 1%). Bei einer Abänderung der Methode, der Anwendung von Phenol, Salmiak und Zusatz von rauchender Salzsäure unter gleichzeitiger Steigerung der Temperatur auf 300 bis 320° wollten Dusard und Bardy [5]) die Bildung von Anilin und Diphenylamin beobachtet haben, während andere Chemiker widersprachen, so Girard und de Laire,[6]) uud bereits früher hatte Berthelot angegeben, dass Salmiak oder Jodammonium auf Phenol auch bei 350° nicht eiewirkte. So standen die Sachen als Merz und Weith [7]) die Untersuchungen neuerdings aufnahmen. Aus dem Schema der Reaction:

$$C_6H_5OH + NH_3 = C_6H_5NH_2 + H_2O$$

geht hervor, dass dieselbe unter Austritt von Wasser erfolgen muss, deshalb setzten sie dem Reaktionsgemisch ein wasserentziehendes Mittel zu, in Gestalt von Chlorzink. Chlorzinkammoniak mit Phenol auf 280—300° erhitzt, gab etwa 20% Ausbeute an Anilin und Diphenylamin. Es bleibt also, analog der Einwirkung halogenisierter Fett-Alkyle auf Ammoniak, die Reaktion nicht bei dem Ersatz

---

[1]) Salkowski, Ann. CLXXIV 257.
[2]) Laurent und Hofmann, Journ. f. pr. Ch. XXXII 286.
[3]) Berthelot, Ann. CLVII 109.
[4]) Bolley, Jahrb. 1870, 540.
[5]) Dusard und Bardy, Ber. V 215.
[6]) Girard und de Laire, Ber. V 295.
[7]) Merz und Weith, Ber. XIII 1298.

eines Wasserstoffatoms des Ammoniaks stehen. Ein gleiches Resultat erzielte Drechsel[1]) bei Anwendung von Phenol, Salmiak und Zinkoxyd und Erhitzen auf 260—300°. Ein wesentliches Erfordernis für eine gute Ausbeute ist nach Merz und Mueller[2]) die Reinheit des Chlorzinkammoniaks und möglichste Steigerung der Temperatur. Ferner fanden sie, dass Zusatz von Salmiak die Einwirkung des Chlorzinkammoniaks erhöht, und es gelang so durch Steigerung der Temperatur auf 380° und 20stündiger Einwirkung 80% Ausbeute zu bekommen. Es bildet sich unter diesen Bedingungen immer mehr Diphenylamin als Anilin, dagegen wirkt stark überschüssiges Salmiak der Bildung von Diphenylamin entgegen.

Die Methode ermöglicht auch, wie Merz und Mueller zeigen, die Darstellung der höheren Hamologen des Anilins aus den entsprechenden Phenolen. So stellten sie aus den drei Kresolen die Toluidine[3]), aus den Xylenolen die Xylidine[4]) dar. Denselben Versuch hatte vorher Buch[5]) bei Parakresol gemacht unter Anwendung von Chlorzinkammoniak ohne Salmiakzusatz und hatte dabei nur primäre Base erhalten. Lloyd[6]) führte die Methode bei den höheren Homologen des Phenols durch und erhielt so die entsprechenden primären und sekundären Amine, Isobutyl- und Isoamylphenylamin, Thymylamin und Carvylamin.

Vom Anilin ausgehend führt in eigenthümlicher Reaktion zu dessen Homologen ein von Hofmann entdecktes Verfahren, das, von seinem Mitarbeiter Martius in die Technik eingeführt, dort von hoher Bedeutung ist. Das Wesen dieser Reaktion besteht in dem Verhalten des salzsauren einfach oder mehrfach alkylierten Anilins in der Hitze: derart, dass aus sekundärer, tertiärer und quaternärer Base durch Wanderung des Alkyls und Ersetzung der Wasserstoffatome des Rings, primäre Base gebildet wird. Statt des alkylierten salzsauren Anilins ist praktisch, auch salzsaures Anilin mit Alkohol anzuwenden, sodass die Reaktion in folgenden beiden Phasen verläuft:

$$C_6H_5NH_2 \cdot HCl + ROH = C_6H_5NH \cdot R \cdot HCl + H_2O \text{ und}$$
$$C_6H_5NH \cdot R \cdot HCl = C_6H_4RNH_2 \cdot HCl.$$

---

[1]) Drechsel, Moniteur scientifique 1882, 326.
[2]) Merz und Mueller, Ber. XIX 290.
[3]) Merz und Mueller, Ber. XX 544.
[4]) Merz und Mueller, Ber. XX 1039.
[5]) Buch, Ber. XVII 2637.
[6]) Lloyd, Ber. XX 1254.

Bei abermaliger Einwirkung von Alkohol wiederholt sich der Prozes. Mit Hülfe dieses Verfahrens ist es also möglich, vom Anilin aus zu mehrfach substituierten Amidobenzolen zu gelangen. Die Hofmannschen Untersuchungen knüpften an Bardys [1]) Verfahren zur Darstellung von mono- und dimethyliertem Anilin an, mittels Einwirkung von Alkohol auf salzsaures Anilin bei hoher Temperatur. (Bardy selbst folgte dabei einer Idee Berthelots[2]), welch letzterer bei starkem Erhitzen von Salmiak mit Alkohol das Auftreten kleiner Mengen Äthylaminsalzes beobachtet hatte) Bardy hatte nun bei seinem Verfahren ein höher siedendes Öl erhalten, das er indessen nicht näher untersuchte. Hofmann [3]) widerholte die Bardyschen Versuche in grossem Massstabe unter Steigerung der Temperatur auf 300° und Anwendung überschüssigen Methylalkohols. Neben mono- und dimethyliertem Anilin erhielt er so grosse Mengen des »höher siedenden Öls« und erkannte dasselbe als Substitutionsprodukte des Anilins: Toluidin und in geringerer Menge Xylidin, Cumidin und Cymidin. (Bemerkenswert ist hierbei, dass sich die Basen durch fraktionierte Destillation nicht trennen liessen, ebensowenig wie die primären, sekundären und tertiären Amine, die bei Einwirkung von halogenisierten Alkylen auf Ammoniak entstehen. Hofmann isolierte deshalb die einzelnen Individuen, indem er auf die verschiedenen Fraktionen Jodmethyl einwirken liess und so krystallisierte Körper erhielt). Um den Mechanismus der Reaktion aufzuklären, welcher offenbar in einer Atomwanderung bestand, nachdem der Alkohol mit Anilin sekundäre, tertiäre und quaternäre Base gebildet, unterwarf Hofmann[4]) die quaternäre Verbindung, das Jodid des Trimethylphenylammoniums der Einwirkung einer höheren Temperatur und konstatierte bei etwa 220—230° die Entstehung von Dimethyltoluidin; bei höherer Temperatur entstand Methylxylidin, bei 350° die primäre Base, Cumidin. Die Hofmannsche Methode war nach drei Gesichtspunkten entwickelungsfähig: Zuerst konnten statt Anilin höhere Homologe angewandt werden, dann statt alkylierter Aniline (oder Homologer) — Anilin mit Alkohol, ferner statt des ursprünglich angewandten Methylalkohols auch Alkohole höherer Ordnung; endlich konnten die einzelnen Methoden mit einander kombiniert

[1]) Bardy, siehe Lauth, Bull. Soc. Chim. [2] VI 502.
[2]) Berthelot, Ann. Chim. Phys. [3] XXXVIII 63.
[3]) Hofmann, Ber. IV 742.
[4]) Hofmann, Ber. V 704.

werden. Hofmann stellte in einer Reihe von Einzeluntersuchungen dar: Toluidin[1]) durch Erhitzen von 1 Mol. salzsauren Anilins mit 1 Mol. Methylalkohole auf 230—250° unter Druck und nachträglicher Erhöhung der Temperatur auf 330° zur Überführung des entstandenen salzsauren Methylanilins in salzsaures Toluidin. Darauf zeigte er[2]) auch die Wanderung der Äthyl- und Amylgruppe, während für die Isobutygrugpe Studer[3]) die Untersuchung ausführte. Das Alkyl geht hierbei immer in Para-Stellung. Durch Martius wurde das Verfahren der Kernalkylierung in die Farbenindustrie eingeführt zur Darstellung von Cumidinen. Das Ausgangsmaterial bilden dabei die leicht zu beschaffenden Xylidine. Es zeigte sich nämlich, dass am glattesten die Wanderung nur einer Methylgruppe gelingt. (Da das käufliche Xylidin nach Untersuchung von Städel und Holz[4]) zum grössten Teil aus m. und p. Xylidin (letzteres 25 %) besteht, so ist auch das entstehende Cumidin ein Gemisch von Mesidin und eig. Cumidin. Nachgewiesen wurde schon vorher Mesidin durch James Eisenberg,[5]) Cumidin von Nölting und Forel.[6]) Die Anwesenheit von Cumidin in dem technischen Produkt hatte bereits Hofmann[7]) durch Identität mit dem von Schaper[8]) aus Cumol durch Nitrierung und Amidierung erhaltenen Cumidin nachgewiesen. Von Haller[9]) ist dies Cumidin als Pseudocumidin nachgewiesen worden. Amidotrimethylbenzol hatte Hofmann bereits bei dem ersten Versuch der Einwirkung von Methylalkohol auf salzsaures Anilin und dem spätern Versuch der Erhitzung von Trimethylphenylammoniumjodid erhalten und später[10]) als Mesidin erkannt. Amidotetramethylbenzol[11]) erhielt er aus salzsaurem Xylidin mit Methylalkohol und Nölting und Baumann[12]) stellten dasselbe aus Pseudocumidin und Mesidin mit Methylalkohol dar. Das höchste Methylhomologe des Anilins Amido-

---

[1]) Hofmann, Ber. V 720.
[2]) ibid. Ber. VII 526.
[3]) Studer, Ann. CCXI 234.
[4]) Städel und Holz, Ber. XVIII 2919.
[5]) James Eisenberg, Ber. XV 1011.
[6]) Nölting und Forel, Ber. XVIII 2668.
[7]) Hofmann, Ber. XV 2895.
[8]) Schaper, Zeitschr. f. Ch. 1867. 12.
[9]) Haller, Ber. XVIII 89.
[10]) Hofmann, Ber. VIII 61.
[11]) Hofmann, Ber. XVII 1912.
[12]) Nölting und Baumann, Ber. XVIII 1145.

pentamethylbenzol entsteht nach Hofmann[1]) aus salzsaurem Cumidin mit Methylalkohol. Diese Atomwanderung findet in der Fettreihe nicht statt, wie Hofmann[2]) durch Erhitzen der salzsauren Salze sekundärer Amine zeigte.

Es ist noch eine Methode von wesentlich theoretischem Interesse anzuführen, Amine der aromatischen Reihe aus dem Kaliumsalz der Sulfonsäure durch Einwirkung von Natriumamid zu erhalten (Jackson und Wing)[3]) nach der Gleichung

$$C_6H_5SO_3K + NaNH_2 = C_6H_5NH_2 + SO_3KNa.$$

Praktische Anwendbarkeit hat die Methode deshalb nicht, weil Natriumamid zu schwierig darzustellen ist.

Bei der Darstellung von Polyaminen haben sich mit einer gleich zu erwähnenden Ausnahme keine besonderen Methoden herausgebildet, sondern finden mehrere der bereits angeführten, vor allem die Reduktionsmethoden von Nitroverbindungen Anwendung. Auf die Unterschiede, die sich aus der Stellung der Amidogruppen zu einander ergeben und bei Diaminen die drei durch sehr charakteristische Reaktionen verschiedenen Gruppen der Ortho-, Meta- und Paraverbindungen ergeben, ist in diesem Zusammenhange nicht näher einzugehen. Was ihre Darstellung anbelangt, so bildet das Ausgangsmaterial bei Diaminen wesentlich Dinitro- und Nitramidoverbindungen von Benzol, Toluol u. s. w., dann die Diamidobenzoësäuren, welche leicht die Carboxylgruppe abspalten. Zu Paradiaminen gelangt man durch Reduktion von Nitrosodimethylanilin und nach Griess von Monaminen aus, indem man dieselben zunächst in Amidoazoverbindung überführt. (Dieselben entstehen entweder durch Einwirkung eines Monamins, am besten mit unbesetzter Parastellung, auf eine Diazoamidoverbindung, indem die Diazogruppe in den neuen Benzolkern eingreift, z. B.:

$$C_6H_5N_2 \cdot NHC_6H_5 + C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\NH_2\end{matrix} = C_6H_5N_2C_6H_3\begin{matrix}CH_3\\NH_2\end{matrix} + C_6H_5NH_2,$$

ortho oder meta

oder durch Einwirkung von Diazokörpern auf die tertiären Aniline, z. B.:

$$C_6H_5N_2 \cdot NO_3 + C_6H_5N(CH_3)_2 = C_6H_5N_2 \cdot C_6H_4N(CH_3)_2 + NO_3H).$$

para

[1]) Hofmann, Ber. XVIII 1821.
[2]) Hofmann, Ber. VII 526.
[3]) Jackson und Wing, Ber. XVI 1150.

Diese Amidoazoverbindung wird dann durch ein starkes Reduktionsmittel, wie Zinn und Salzsäure in Paradiamin und Monamin gespalten, wie die Gleichung erläutert:

$$C_6H_5N : N \cdot C_6H_5NH_2 + H_4 = C_6H_5NH_2 + NH_2C_6H_4NH_2.$$

Mit Hülfe dieser Methode gelangte Griess[1]) auch zu Triamidobenzol (1. 2. 4), indem er m. Phenylendiamin mit Hülfe von Diazobenzolsulfonsäure in die Amidoazoverbindung überführte und dann mit Zinn und Salzsäure aufspaltete. Dieselbe Triamidoverbindung wollte Hofmann[2]) aus Dinitroanilin durch Reduktion mit Eisen und Essigsäure darstellen, wobei sich indessen zeigte, dass eine Amidogruppe sich als Ammoniak abspaltete und Phenylendiamin entstand. Dagegen gelang es Salkowski[3]) von der oben erwähnten Chrysanissäure aus zu Triamidobenzol (1. 2. 3) zu gelangen. Diese Dinitroamidoverbindung lässt sich nämlich durch die gleichzeitige Anwesenheit der Carboxylgruppe reduzieren, worauf die Carboxylgruppe entfernt wird.

Die beiden ältesten und für die Geschichte dieser Körperklasse grundlegenden Darstellungsmethoden primärer Amine der Fettreihe sind die in der Einleitung bereits skizzierten Methoden von Wurtz und Hofmann. Die Wurtzsche Methode verlangt als Ausgangsmaterial die Cyansäure- und Cyanursäureäther des Alkyls der Reihe. Wurtz selbst stellte diese Äther durch trockene Destillation von alkylschwefelsaurem Kalium mit cyansaurem Kalium dar. Neuerdings erwärmt man zu diesem Zweck die Jodide der Alkoholradikale mit cyansaurem Silber, worauf die Äther mit gepulvertem Ätznatron gemischt and destilliert werden. Doch führt diese Methode nicht in allen Fällen nur zu primärer Base, sondern ist, wie zuerst R. de Silva[4]) beim Propylamin und ausführlicher Linnemann[5]) zeigte, von Nebenreaktionen begleitet, welche die Bildung von sekundärer Base zur Folge haben.

Ist die Wurtzsche Methode eine Spaltungsmethode, so ist Hofmanns Darstellung der Amine eine synthetische. Bei Einwirkung von Jod- oder Bromalkyl auf Ammoniak erfolgt Substitution der Wasserstoffatome des Ammoniaks durch Alkyl und entsteht neben einander primäre, sekundäre, tertiäre und quaternäre

[1]) Griess, Ber. XV 2196.
[2]) Hofmann, Zeitschr. f. Ch. 1863, 365.
[3]) Salkowski, Ber. V 22.
[4]) R. de Silva, Compt. rend. LXIX 473, Ann. Suppl. Bd. VII 380.
[5]) Linnemann, Ann. CLXI 45.

Base. Die Alkylhalride werden mit alkoholischem Ammoniak mehrere Stunden lang auf 100° erhitzt. Das Produkt der Einwirkung ist unabhängig von den angewandten Mengen Alkylhaloids und Ammoniaks. Es entstehen alle vier Basen gleichzeitig neben variablen Mengen Ammoniumhaloids, jedoch so, dass stets eine Base überwiegt und zwar richtet sich dies nach der Natur des Alkoholradikals. Je complizierter dasselbe ist, in desto geringerer Menge entsteht die primäre Base.

Während beim Äthyljodid hauptsächlich primäre Base entsteht, Methyljodid dagegen fast nur Ammoniumjodid liefert, besteht die Ausbeute an primärer Base beim Propyl- aus $^1/_5$, beim Isopropyl- aus $^1/_{10}$, beim Isoamyljodid nur noch aus einem ganz geringen Bruchteil des gesammten Basengemenges.[1])

Von wesentlichem Einfluss auf die Art der entstehenden Base ist bei Isomeren die Struktur des Alkoholradikals. Die Jodide der primären Isoalkohole liefern keine Ammoniumbase, Jodide der secundären nur geringe Spuren der Nitrilbasen, Jodide der tertiären Alkohole setzen sich mit Ammoniak überhaupt nicht mehr um. Das Ammoniak spaltet nämlich Jodwasserstoff ab und macht Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_n H_{2n}$ frei (Hofmann,[2]) Reymann[3]).) Fast nur Amidbasen entstehen nach Jahn[4]) bei Isopropyljodid, $\beta$ Hexyljodid, $\beta$ sekundär Oktyljodid. Die Hofmannsche Methode forderte, da fraktionierte Destillation kein Resultat lieferte, als Ergänzung eine Trennungsmethode des erhaltenen Basengemischs, und zwar stammt die bewährteste Methode von Hofmann[5]) selbst.

Das bei der Reaktion entstandene Jodammonium wird durch Alkohol entfernt, worin es, zum Unterschied von den substituierten Rasen, unlöslich ist. Bei der Destillation mit Ätzkali bleibt die Ammoniumbase im Rückstand, während alle flüchtigen Basen überdestillieren. Zum gut gekühlten und über Kali getrockneten Destillat lässt man Oxalsäureäther tropfen, welcher auf Amid- und Imidbase nach folgenden Gleichungen einwirkt:

$$2C_2H_5NH_2 + (C_2H_5)_2C_2O_4 = C_2O_2(NHC_2H_5)_2 + 2C_2H_5OH$$

Äthyloxamid.

---

[1]) Malbot, Ber. XX, Ref. 283.
[2]) Hofmann, Ber. VII 513.
[3]) Reymann, Ber. VII 12. 90.
[4]) Jahn, Monatsch. f. Ch. III 165. Ber. VIII 803.
[5]) Hofmann, Lond. R. Soc. Proc. XI 66 S. 1862, 329. Ber. III 776.

$$(C_2H_5)_2NH + (C_2H_5)_2C_2O_4 = N(C_2H_5)_2C_2O_2OC_2H_5 + C_2H_5OH$$

Diäthyloxaminsäureäthylester.

Durch Digerieren im geschlossenen Gefäss lässt sich die Reaktion beschleunigen. Nun wird die freie Nitrilbase abdestilliert und der Rückstand nach dem Abkühlen gepresst. Man erhält festes Äthyloxamid, das man aus heissem Wasser umkrystallisiert und mit Kali destilliert. Der abgepresste, flüssige Diäthyloxaminsäureester wird rektifiziert und gleichfalls mit Ätzkali destilliert. (Vorher thut man gut, mit Wasser zu waschen, da sich nach Wallach[1]) neben Diäthyloxaminsäureester auch Monäthylaminsäureester bildet, namentlich bei grossem Überschuss von Oxaläther). Beim Äthylamin kann auch Pikrinsäure[2]) zur Trennung benutzt werden. Zuerst krystallisiert Triäthylamin-, dann Äthylaminpikrat, während Diäthylaminpikrat in Wasser löslich ist. Eine andere Trennungsmethode, die weiter unten näher auszuführen ist, sei des Zusammenhangs wegen schon hier erwähnt. Es ist die Hofmann'sche Senfölbildung, die zur Reinigung von primären Aminen bisweilen Anwendung findet. Das Verhalten primärer Amine gegen salpetrige Säure liefert ebenfalls ein Mittel zur Trennung des nach Hofmann dargestellten Basengemisches, unter Verlust des primären Amins. Diese Methode ist ausgearbeit von Heintz.[3]) Die salzsauren Salze der Basen werden mit conc. Kaliumnitritlösung destilliert, wobei das primäre Amin zerstört und das sekundäre als Nitrosoalkyläther übergeht. Der Rückstand liefert, mit Ätzkali behandelt, reines Trialkylamin. Die Entscheidung, ob man es mit primärer, sekundärer, oder tertiärer Base zu thun hat, wird mit voller Sicherheit nach Hofmann getroffen durch succ. Behandeln mit Jodmethyl und Alkali: Primäre Base geht dabei nach einander in sekundäre, tertiäre und quaternäre über, vermag also dreimal mit Jodmethyl zu reagieren, während Jodmethyl auf sekundäre zweimal, auf tertiäre Base nur einmal einwirkt.

Hofmann hatte sich bei seiner Methode der Jodide und Bromide bedient. Die ersten Versuche mit Chloräthyl stammen von Stas[4]). Chloräthyl in ätherischer Lösung trat nach längerer Zeit mit Ammoniak in Reaktion. Später erhielt Groves[5]) beim Erhitzen

[1]) Wallach, Ber. VIII 760.
[2]) Lea, J. 1861, 493.
[3]) Heintz, Ann. CXXXVIII 319.
[4]) Stas, Kekulés Lehrb. Bd. I 455.
[5]) Groves, Chem. Soc. Qu. J. XIII 341.

von alkoholischem Ammoniak mit Chloräthyl auf 100° vorzugsweise primäres Amin. Und als Hofmann[1]) Chloräthyl in grösserer Menge als Nebenprodukt bei der Chloralbereitung zu gewinnen lehrte, verwandte er es vorzugsweise zur Darstellung von Äthylamin.

Die Hofmannsche Methode musste natürlich Untersuchungen über die Einwirkung des Ammoniaks auf die Ester anderer anorganischer Säuren hervorrufen, von denen zu erwarten war, dass sie sich den Halogensäureestern analog verhielten. Und zwar untersuchte Carius[2]) die Sulfite, Clermont[3]) die Phosphate, Carey Lea[4]) die Nitrate. Bei den letzteren entstehen wegen der langsameren Einwirkung wesentlich Amidbasen, und sind deshalb nach den eingehenden Untersuchungen von Wallach und Schultze[5]) die Nitrate namentlich bei den höheren Homologen zur Gewinnung von primären Basen geeignet.

Auch auf Alkylschwefelsaures Salz wirkte Ammoniak ein. Nach Schmidt[6]) erhält man bei der Destillation von äthylschwefelsaurem Kalium mit kohlensaurem Ammonium hauptsächlich Äthylamin, neben höher substituierten Basen.

In nahem Zusammenhang mit der Hofmannschen Methode der Substitution von Wasserstoffatomen des Ammoniaks bei Einwirkung von halogenisierten Alkylen, steht eine Methode der Darstellung von Aminen bei direkter Einwirkung des Alkohols auf Ammoniak, und wurden diesbezügliche Versuche zuerst von Berthelot[7]) gemacht, dem es bereits 1854 gelang durch Erhitzen von Methyl- und Aethylalkohol mit Salmiak oder auch Ammoniumjodid im zugeschmolzenen Rohre auf 300—400° Methyl- und Aethylamin in geringer Menge darzustellen. Diese Versuche wurden von Dusart und Bardy[8]) erst 1873 aufgenommen und bessere Ausbeute durch Zusatz freier Salzsäure und Ermässigung der Temperatur auf wenig über 200° erzielt. Primäres Methylamin in grösserer Menge erhielt Weith[9]) durch Erhitzen auf 280—285°. Vor allem aber gelang ihm die Darstellung von vollständig methyliertem Ammoniak

[1]) Hofmann, Ber. III 109.
[2]) Carius, Ann. CXI 93; Journ. pr. Ch. II 285.
[3]) Clermont, Ann. XXXXIV 330.
[4]) Carey Lea, Chem. News VI 66.
[5]) Wallach und Schulze, Ber. XIV 421.
[6]) Schmidt, Ber. XI 728.
[7]) Berthelot, Ann. de Ch. et de Phys (3) XXXVIII 69.
[8]) Dusart und Bardy, Compt. rend. LXXIV 189.
[9]) Weith, Ber. VIII 459.

durch Anwendung überschüssigen Alkohols. (In welcher Weise die an Berthelots Idee anknüpfenden Versuche Bardys, welcher Alkohol auch auf salzsaures Anilin in Analogie mit Salmiak, einwirken liess, zu Mono- und Dimethylanilin führten und darauf nach Hofmanns daran anschliessenden Untersuchungen zur Entdeckung der Kernalkylierung, ist bei den aromatischen Aminen gezeigt). Gelöst wurde das Problem, Alkohol durch Einwirkung von Ammoniak in Amin überzuführen, als es Merz gelang, ein verwandtes Problem, die Überführung von Phenol in Anilin zu verwirklichen, dadurch dass er Chlorzink zum Zweck der Fixierung des bei der Reaktion austretenden Wassers zusetzte.

Merz und Gasiorowski[1]) wandten die Methode nun auch in der Fettreihe an. Es entstehen primäre, sekundäre und tertiäre Amine; die beiden ersteren wiegen vor. Die Ausbeute beträgt 50—75%. Als geeignetste Temperatur erwies sich die von 260—280° Dargestellt wurden die Amine der Methyl-, Aethyl-, Isobutyl-, Octyl- (norm.), und Capryl- (sek.) Reihe, bei letzterer betrug die Ausbeute nur 25%.

Eine andere Methode zur direkten Gewinnung der Amine aus Alkoholen besteht im Erhitzen dieser letzteren mit Amiden einbasischer organischer Säuren (Raubigni[2]).

$$CH_3CONH_2 + C_2H_5OH = C_2H_5NH_2 + CH_3COOH.$$

Statt des Amids kann man auch das Ammoniumsalz der Säure anwenden, da dasselbe bei hoher Temperatur in das Amid übergeht, daher auch Ester der Säuren mit Lösung von Ammoniak in einem Alkohol. Bei längerer Einwirkung und überschüssigem Alkohol entsteht sekundäre Base.

Das Bestreben, die Hofmannsche Methode unter Beibehaltung des oft bequemen zugänglichen Alkylhaloids als Ausgangsmaterial zur alleinigen Darstellung primärer Amine umzugestalten hat die Gabriel'sche Methode hervorgebracht. Ihr Prinzip ist, statt des Ammoniaks ein Derviat desselben anzuwenden, welches überhaupt nur noch ein vertretbares Wasserstoffatom hat und dessen andere beiden Wasserstoffatome durch einen Atomkomplex ersetzt sind, welcher nach der Reaktion leicht wieder zu entfernen ist. Schon einige Zeit vorher schlug Rudolph[3]) vor, Benzylchlorid durch

[1]) Merz und Gasiorowski, Ber. XVII 623.
[2]) Raubigni, Bull. de la soc. ch. XL 521.
[3]) Rudolph, Ber. XX 2224.

Acetamid zuerst in Benzylacetamid überzuführen und dann die Essigsäure abzuspalten. Gabriel[1]) benutzt nun Phtalimidkalium zur Reaktion. (Phtalimid selbst wirkt auf halogenisierte Alkyle nicht ein, wohl aber die Kaliumverbindung[2]). Man erhitzt äquivalente Mengen Alkylhaloids und Phtalimidkaliums, wobei die Reaktion nach folgender Gleichung vor sich geht:

$$RCl + C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}NK = C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}NR + KCl.$$

Dann erhitzt man dies Phtalimid mit konzentrierter Salzsäure zwei bis drei Stunden im Einschlussrohr auf 200°, wobei die Abspaltung der Phtalsäure erfolgt:

$$C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}NR + HCl + 2H_2O = RNH_2 \cdot HCl + C_6H_4\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$$

So wurden dargestellt Benzylamin (50 % Ausbeute), o. Nitrobenzylamin, o. Cyanbenzylamin, o. Xylylamin, ferner Amine oder Fettreihe. Bei der Einwirkung auf dihalogenierte Kohlenwasserstoffe gelangt man, je nachdem 1 oder 2 Mol. Phtalimidkalium angewandt und so 1 oder 2 Atome Halogen substituiert werden zu Diaminen[3]) oder monohalogenierten Aminen[4]). Lässt man nun auf diese letzteren feuchtes Silberoxyd einwirken, so tritt das Halogen mit einem Wasserstoffatom als Säure aus und es entsteht ein ungesättigtes Amin, z. B. das Vinylamin[5]) aus Bromäthylamin.

Die bis jetzt angeführten Methoden gruppieren sich alle um Hofmanns erste Darste Darstellungsmethode der Amine. Sie alle auch die Wurtzsche, fordern als Ausgangsmaterial den Alkohol der Reihe. (Nur in einzelnen Fällen, wie bei den in der Seitenkette substituierten Aminen der aromatischen Reihe, die sich namentlich leicht nach der Gabrielschen Methode darstellen lassen, ist die Chlorverbindung nicht aus dem Alkohol, sondern aus dem bequemer zugänglichen Kohlenwasserstoff zu erhalten.)

Wir lassen nun zwei Methoden folgen, die zeitlich von einander weit entfernt, doch darin übereinstimmen, dass beide Reduktionsmethoden sind. Es sind dies die Methoden von Mendius und von Meyer. Ersterer erhält primäres Amin aus dem Nitril, letzterer aus der Nitroverbindung der Fettreihe.

[1]) Gabriel, Ber. XX 2224.
[2]) Graebe und Pictet, Ber. XVII 1173.
[3]) Gabriel. Ber. XXI 2684.
[4]) ibid. XXI 566, 1049, 2664.
[5]) Gabriel, Ber. XXI 1049.

Bei Gelegenheit seiner Untersuchungen der Nitrile schritt Mendius [1]) auch zu deren Reduktion und zwar verwandte er Zink und Schwefelsäure oder Salzsäure. Den Hergang veranschaulicht die Formel:

$$R \cdot CN + 4H = R \cdot CH_2 \cdot NH_2.$$

Die Methode führt aber in dieser Form zu wenig guten Resultaten, weil sich neben der Base und den Zinksalzen eine grosse Menge Salmiak bildet, und die Trennung beider Körper eine schwierige ist. Auf diese Weise reduzierte Mendius die Blausäure, Cyanmethyl, -äthyl und -butyl, ausserdem das Benzonitril und gelangte hierbei zum Benzylamin, das zuerst von Cannizzaro [2]) aus dem von ihm entdeckten Benzylchlorid durch Einwirkung von Ammoniak erhalten und von dem isomeren Toluidin wohl unterschieden war, jedoch noch nicht seine richtige Interpretation gefunden hatte. Jetzt erst wurde der Unterschied zwischen der Substitution im Ring und in der Seitenkette erkannt.

Wesentlich verbessert wurde die Mendiussche Methode durch Ladenburg und Bamberger. Ladenburg [3]) wandte statt der wässrigen ein ätherische Lösung an und trennte das Amin vom Salmiak durch Überführung der Base in das Perjodid. Später [4]) reduzierte er mit Natrium in alkoholischer Lösung und arbeitete bei möglichst hoher Temperatur. So erhielt Ladenburg besonders auch Diamine aus Dicyanalkylen, z. B. das Pentamethylendiamin aus Trimethylencyanid. Schon früher hatte Cloëz [5]) das Äthylendiamin nach der Hofmannschen Methode aus dem Äthylenchlorid mit alkoholischem Ammoniak erhalten und Fairley [6]) stellte dasselbe nach der Mendiusschen Methode aus Dicyan mit Zinn und Salzsäure dar. Wie oben schon gezeigt, erhält man Diamine namentlich leicht nach Gabriel.

Wesentlich verbessert wurden die Ausbeuten bei der Reduktion der Nitrile nach Bamberger [7]), wenn man die Substanz in kochendem Amylalkohol mit Natrium reduziert.

---

[1]) Mendius, Ann. CXXI 33.
[2]) Cannizzaro, Ann. LXXXVIII 129; XC 252.
[3]) Ladenburg, Ber. XVI 1150.
[4]) ibid. Ber. XVIII 2956.
[5]) Cloëz, Jahresber. üb. Fortschr. d. Ch. 1853, 468.
[6]) Fairley, Ann. Spl III 371.
[7]) Bamberger, Ber. XX 2916.

In den von Meyer [1]) dargestellten Nitroverbindungen der Fettreihe lehrte derselbe eine Körperklasse kennen, die bei der Reduktion beinahe glatt in Amin übergeht:

$$RNO_2 + H_6 = RNH_2 + 2H_2O.$$

Als Reduktionsmittel benutzte er Eisenfeilspähne und Essigsäure und führte die Reduction durch bei Nitromethan, -äthan, propan u. s. w. Bei der Reduktion von Chlorpikrin (Trichlornitromethan) werden zugleich die Chloratome durch Wasserstoff ersetzt, jedoch ist die Ausbeute an Methylamin nur eine mässige.

In den Jahren 1867 und 1869 entdeckte Hofmann die für die Diagnose primärer Basen so wichtigen Isonitrile und Senföle, die zugleich ein schätzbares Material für die Darstellung primärer Basen abgegeben.

Isonitrile, nach Hofmann [2]) aus primärer Base mit Chloroform in alkoholischer Kalilösung erhalten nach der Gleichung: $RNH_2 + CCl_3H = RNC + 3HCl$ und durch ihren intensiven Geruch die kleinsten Mengen Basen anzeigend, unterscheiden sich bedeutend von den isomeren Cyaniden und entsprechen, namentlich auch was ihre Spaltung anbelangt, den von Wurtz entdeckten Isocyansäureäthern. Wie letztere durch Destillation mit Kali primäre Basen liefern, während das am Stickstoffatom befestigte Kohlenstoffatom abgespalten wird, so verhalten sich auch die Isonitrile beim Behandeln mit Säuren (Basen wirken fast gar nicht auf Isonitrile ein). Sie spalten das Kohlenstoffatom als Ameisensäure ab und liefern Basen mit geringerem Kohlenstoffgehalt gemäss der Gleichung:

$$RNC + 2H_2O = CH_2O_2 + RNH_2 \text{ (Hofmann) } [3])$$

Anders die Cyanide; dieselben gehen beim Erhitzen mit Säuren oder Basen in eine Säure über und spalten den Stickstoff als Ammoniak ab:

$$RCN + 2H_2O = RCOOH + NH_3.$$

Zur Darstellung primärer Basen wurde diese Methode geeignet, als Meyer [4]) und Gautier [5]) Isocyanide darstellen lehrten durch Einwirkung von Alkyljodid auf Cyansilber.

---

[1]) V. Meyer, Ann. CLXXI 25.
[2]) Hofmann, Monatsber. d. Berl. Akad. 1867, 650.
[3]) Hofmann, Ber. III 767.
[4]) Meyer, J. pr. Ch. LXVIII 279.
[5]) Gautier, Compt. rend. LXV 468, 862.

Von gleich hoher Bedeutung für die Diagnose primärer Base war die Entdeckung der Senföle durch Hofmann [1]). Mit Schwefelkohlenstoff liefern die primären Amine carbaminsaures Salz gemäss der Gleichung:

$$CS_2 + 2RNH_2 = S : C\begin{matrix}SHNH_2R \\ NHR\end{matrix}$$

Lässt man hierauf Quecksilberchlorid, Silbernitrat oder nach Weith [2]) auch Eisenchlorid einwirken, so wird die Base durch das betreffende Metall ersetzt. Beim Kochen mit Wasser zersetzt sich dies Salz in Senföl, Schwefelwasserstoff und Metallsulfid:

$$2S : C\begin{matrix}NHR \\ SAg\end{matrix} = 2CSNR + H_2S + SAg_2.$$

Auch Jod wirkt auf das carbaminsaure Salz so ein, dass Senföl entsteht [3]). Begrenzt aber wird die Senfölbildung durch die Neigung des carbaminsauren Salzes, Schwefelwasserstoff abzuspalten unter Bildund von dialkyliertem Thioharnstoff, so dass die Ausbeuten oft weit hinter der Theorie zurückbleiben. Grodzki [4]) und Jahn [5]) welche die Senföle weiter untersuchten und zeigten, dass $CS_2$ mit sekundärem Amin auch carbaminsaures Salz, aber kein Senföl bildet, haben dann auch $CS_2$ als Trennungsmittel der bei der Hofmannschen Methode entstandenen prim., sek. und tert. Basen vorgeschlagen, wobei die in Senföl übergeführten primären Amine durch conc. Schwefelsäure nach Hofmann [6]) wieder in das Amin zurückgeführt werden können. Diese Spaltung zeigt die grösste Ähnlichkeit mit der Wurtzschen Spaltung der analog zusammengesetzten Isocyansäureäther mit conc. Kalilauge, wie folgende Gleichungen veranschaulichen:

$$RNCO + 2KOH = RNH_2 + CO_3K_2 \text{ und}$$
$$RNCS + H_2O = RNH_2 + COS.$$

Die hauptsächlichste Darstellungsweise primärer Amine ist die von Hofmann aus dem Jahre 1881. Es gelang ihm, die leicht darstellbaren und in fast jeder Reihe der Fettkörper zugänglichen

[1]) Hofmann, Ber. I 25; 171.
[2]) Weith, Ber. VIII 461.
[3]) Hofmann, Ber. II 452.
[4]) Grodzki, Ber. XIV. 2754.
[5]) Jahn, Ber. XI 1290.
[6]) Hofmann, Ber. I 182.

Säureamide direkt in Amine überzuführen und dadurch die Garantie eines sehr reinen Produkts zu geben, denn die Säure an sich ist schon ziemlich rein und durch Überführung in krystallisiertes Amid tritt noch ein additionelles Moment der Reinigung hinzu. Schon 1868 war es Hofmann[1]) gelungen, aus substituierten Säureamiden primäres Amin darzustellen, und zwar beruhte die Methode auf der leichten Veränderlichkeit der Thioamide, welche durch Reduktion mit Zink und Salzsäure das Schwefelatom durch zwei Wasserstoffatome ersetzen:

$$RCSNH_2 + 4H = RCH_2NH_2 + H_2S.$$

Hofmann stellte auf diese Weise Menaphtylamin dar aus dem Additionsprodukt von Cyannaphtalin und Schwefelwasserstoff; ebenso erhielt Czumpelik[2]) das Cumylamin. Doch war die Methode der praktischen Anwendung wenig fähig. Die Versuche von Strakosch[3]) und Wanstraat,[4]) Benzylamin zu erhalten, lieferten bei dem einen eine ganz geringe, bei dem anderen überhaupt keine Ausbeute, und ebenso scheiterte Bernthsens[5]) interessanter Versuch, aus dem Phenacetthioamid das Phenaethylamin darzustellen.

Die Möglichkeit, von den Säureamiden aus zu Aminen zu gelangen, hatte schon Mendius bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über die Nitrile gezeigt. Säureamide verlieren leicht ein Mol. Wasser und geben die Nitrile, und letztere werden durch Reduktion in Amine und zwar von demselben Kohlenstoffgehalt übergeführt. Auch Hofmanns vorbeschriebene Methode war nichts anderes als ein Umweg, aus Säureamiden zu Aminen zu gelangen, da die Thioamide entweder direkt aus den Säureamiden durch Schwefelphosphor oder aus den, auch erst aus den Amiden zu erhaltenden Nitrilen durch Addition von Schwefelwasserstoff zu erhalten sind.

Die Idee zu seiner interessanten Methode der Überführung von Säureamiden in Amine fand Hofmann bei Gelegenheit einer Darstellung bromierter Säureamide. Durch Einwirkung von 1 Mol. Brom auf 2 Mol. Amid erhielt er gemischten Harnstoff:[6])

$$2CH_3CONH_2 + Br_2 = CO\begin{matrix}NHCOCH_3\\NHCH_3\end{matrix} + 2HBr,$$

[1]) Hofmann, Ber. I 100.
[2]) Czumpelik, Ber. II 185.
[3]) Strakosch, Ber. V 695.
[4]) Wanstraat, Ber. VI 532.
[5]) Bernthsen, Ann. CLXXXIV 301.
[6]) Hofmann, Ber. XIV 2725.

(eine Reaktion, die mit Atomverschiebung verbunden ist, nämlich einer Wanderung des Alkyls von dem C-Atom der CO-Gruppe zum N-Atom).

Dagegen entsteht das Bromamid bei Einwirkung von 1 Mol Brom uud 1 Mol. Alkali auf 1 Mol. Amid:

$$CH_3CONH_2 + Br_2 + KOH = CH_3CONHBr + KBr + H_2O.$$

Weitere Einwirkung von Kalilauge (3 Mol.) veranlasst darauf Abspaltung der nur locker mit Amid verbundenen CO-Gruppe unter Bildung von $CO_3K_2$, auch HBr wird abgespalten durch den Einfluss der Kalilauge und es entsteht primäres Amin:[1])

$$CH_3 \cdot CO \cdot NHBr + 3KOH = CO_3K_2 + KBr + H_2O + CH_3NH_2.$$

Die Reaktion führt also (im Unterschied von den Thioamiden) zu Aminen mit geringerem Kohlenstoffgehalt.

Zur Ausführung der Operation verfährt man folgendermassen:[2]) Man vermischt ein Mol. Säureamid mit 1 Mol. Brom, unter Zusatz einer 10 %. Kalilösung bis zum Gelbwerden. Dann trägt man das Gemisch in eine 30 %. Lösung von 3 Mol. Kali ein. Beim Erwärmen auf 60—70° tritt nach circa einer Viertelstunde Entfärbung ein, wonach man die entstandene Base abdestilliert. Hofmann stellte so dar: Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isobutyl-, Amyl-, Sextyl-, Septyl-, Octyl-, Nonyl-, Septdecylamin. Die Amide der Fettsäuren mit mehr als 5 C-Atomen liefern neben den Aminen zugleich in steigender Menge auch Nitrile der nächst niederen Säuren:

$C_8H_{17}CO \cdot NH_2$ giebt zum Beispiel $C_7H_{15}CN$.

Es entstehen hierbei durch Austritt von CO zunächst die Amine, welche mit Brom, Dibromamine bilden, die weiter durch Kalilauge in Nitrile verwandelt werden.[3]) Diese Reaktionen eignen sich auch zur Umwandlung der Säureamide der Benzolreihe in Amine. Hofmann stellte Benzylamin[4]) aus Phenylessigsäureamid, ferner das von Bernthsen vergebens gesuchte Phenäthylamin[5]) aus Phenylpropionsäureamid dar. Vorher hatte Spica[6]) dasselbe in geringer Menge nach der Mendiusschen Methode aus dem

[1]) Hofmann, Ber. XV 407.
[2]) Hofmann, Ber. XV 765.
[3]) Hofmann, Ber. XVII 1406; 1920.
[4]) Hofmann, Ber. XVIII 2737.
[5]) Hofmann, Ber. XIX 1822.
[6]) Spica, Gazz. chim. ital. IX 555.

Cyanid erhalten und Fileti und Piccini[1]) wiesen es als ein Zersetzungsprodukt des Amygdalins nach. Ein noch höheres Homologe wurde von Edeleano[2]) aus dem Phenylisobuttersäureamid dargestellt.

Die Wurtzsche, sowie Hofmanns erste Methode, ferner seine Isonitrilreaktion verlangen als Ausgangsmaterial das halogenisierte Alkyl, im letzten Grunde also meist den Alkohol der Reihe; für die Mendiussche Nitril- und Hofmanns Amidreaktion bilden Säuren das Ausgangsmaterial. Es erübrigen noch die Methoden, welche gestatten von Aldehyden und Ketonen aus zu primären Aminen zu gelangen.

Die erste dieser Methoden stammt von Tafel[3]) und beruht auf einer Spaltung der Phenylhydrazinverbindungen der Aldehyde und Ketone bei der Reduktion. Schon vorher hatten Fischer und Jourdan[4]) Phenylhydrazinbrenztraubensäure reduziert, um zu Phenylhydrazinpropionsäure zu gelangen und dabei das Auftreten von Anilin beobachtet, und Elbers[5]) erhielt bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkoholische Lösung von Phenylhydrazidophenylglyoxylsäure einerseits Phenylhydrazidophenylessigsäure, andererseits neben Anilin — Phenylamidessigsäure. Tafel arbeitete die Methode zu praktischer Bedeutung aus. Er reduzierte in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam und Eisessig, wobei die Spaltung nach folgender Gleichung erfolgt:

$$C_6H_5NHN = CHR + 4H = C_9H_5NH_2 + RCH_2NH_2.$$

Also entsteht neben Anilin das Amin des angewandten Aldehyds oder Ketons. Man sieht, dass die Methode einige Ähnlichkeit mit der Gabrielschen hat.

Tafel führte seine Methode durch beim Äthylaldehyd, Önanthol, Benzaldehyd, Zimmtaldehyd, ferner beim Aceton, Methylpropylketon, Acetophenon, Furfurol.[6]) Beim Aceton erhielt er 70% Ausbeute, bei den anderen zum Teil weniger. Er erhielt also an neuen Basen Önanthylamin aus Önanthol, Cinnamylamin aus Zimmt-

---

[1]) Fileti und Piccini, Ber. XII 1700.
[2]) Edeleano, Ber. XX 618.
[3]) Tafel, Ber. XIX 1924.
[4]) Fischer und Jourdan, Ber. XVI 2244.
[5]) Elbers, Ann. CCXXVII 1343.
[6]) Tafel, Ber. XX 399.

aldehyd, Isopropylamin aus Aceton, Pentylamin aus Methylpropylketon und Phenylmethylamin aus Acetophenon.

Im Prinzip verwandt mit der Tafelschen Methode ist die von Goldschmidt. Auch er geht von Aldehyden und Ketonen aus. Dieselben vermögen mit Hydroxylamin unter Austritt von Wasser zu Körpern zusammenzutreten, die man Acetoxime, resp. Aldoxime nennt.

$$RCHO + H_2NOH = RCH : NOH + H_2O,$$

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!CO + H_2NOH = \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!C : NOH + H_2O.$$

Diese Körper waren schon seit längerer Zeit dargestellt und genauer untersucht (die Aldoxime namentlich von V. Meyer). Auch hatte man schon den Versuch gemacht, sie zu reduzieren, aber ohne Erfolg.[1]) Bei Gelegenheit der Untersuchungen über das Carvoxim[2]) schritt Goldschmidt auch zu dessen Reduktion und zwar benutzte er das auch von Tafel angewandte Natriumamalgam und Eisessig. Der Versuch gelang und führte zum Carvylamin.

$$C_9H_{13}CH : NOH + 4H = C_9H_{13}CH_2NH_2 + H_2O.$$

Demnächst stellte er aus Benzaldoxim und Benzoinoxim die Basen Benzylamin und Diphenyloxäthylamin[3]) dar.

In der Fettreihe erhielt er aus dem Dimethylketon das Isopropylamin,[4]) aus Önanthaldoxim das Heptylamin, aus Isobutylaldoxim das Isobutylamin und aus Äthylaldoxim das Äthylamin. Später verwandte er zur Reduktion Zinkstaub mit Essigsäure. Er stellte dann noch dar Furfurylamin,[5]) Anisamin[6]) und Cumylamin.[7])

---

[1]) Janny, Inaug.-Dissert. Zürich, 1883.
[2]) Goldschmidt, Ber. XIX 3232.
[3]) Goldschmidt, Ber. XX 492.
[4]) Goldschmidt, Ber. XX 728.
[5]) Goldschmidt, Ber. XX 730.
[6]) Goldschmidt, Ber. XX 2413.
[7]) Goldschmidt, Ber. XXI 1016, XXII 928.

# Experimenteller Teil.

Die nachstehend beschriebenen Körper sind Derivate des Furfurylamins, welches nach der Goldschmidt'schen Methode leicht in grösserer Menge aus dem Furfuroxym (zuerst dargestellt von Odernheimer[1]) erhalten werden kann.

Dargestellt wurde das Furfurylamin zuerst von Ciamician und Dennstedt[2]) nach der Mendiusschen Methode aus dem Cyanid und neben Goldschmidt[3]) von Tafel[4]) nach der von ihm entdeckten Methode, aus dem Phenylhydrazin des Furfurols.

Ich verfuhr zur Darstellung der Base wie folgt: In einem $^3/_4$ Literkolben wurden 47,5 gr. Hydroxylaminchlorhydrat mit 36,5 gr. reiner entwässerter Soda gemischt und 60 gr. Furfurol, in der doppelten Menge Alkohol gelöst, zutropfen lassen. Es erfolgt Kohlensäureentwickelung. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

$$2NH_2OH \cdot HCl + Na_2CO_3 + 2C_4H_3OCOH =$$
$$2C_4H_3OCH : NOH + 2NaCl + CO_2 + 2H_2O.$$

Das Gemisch wurde dann nach Zusatz von mehr Alkohol stehen gelassen bis die Kohlensäureentwicklung zu Ende, was gewöhnlich 3—4 Stunden dauert. Häufiges Umschütteln befördert die Reaktion. Das entstandene Oxim wurde das erste Mal durch Extrahieren mit Aether isoliert und erwies sich als eine bei gewöhnlicher Temperatur feste, strahlige Masse. Später verfuhr man einfach so, dass man den Kolbeninhalt in ein starkwandiges, cylindrisches Gefäss spülte, mit 1—2 Liter Alkohol verdünnte und nun mit frisch bereitetem,

---

[1]) Odernheimer, Ber. XVI 2988.
[2]) Ciamician und Dennstedt, Ber. XVI 1058, 1475.
[3]) Goldschmidt, Ber. XX 730.
[4]) Tafel, Ber. XX 399.

fünfprocentigem Natriumamalgam unter fortwährendem Zusatz von Eisessig reduzierte. Das Natriumamalgam wurde zu diesem Zweck in möglichst kleinen Stücken nach und nach zugegeben und zwar wurde zur Reduktion die eineinhalbfache, theoretische Menge (2 Kilo) Amalgam mit 400 gr. Eisessig gebraucht. Als geeignetste Temperatur erwies sich die von 20 Grad und musste deshalb, da die Erwärmung bedeutend ist, mit Eiswasser gekühlt werden. Die Reduktion erfolgt nach der Gleichung:

$$C_4H_3OCH : NOH + 4H = C_4H_3OCH_2NH_2 + H_2O.$$

Das sich während der Reaktion ausscheidende Natriumacetat verzögert die Einwirkung des Amalgams gegen Ende der Operation Das Reaktionsprodukt, welches wesentlich Natriumacetat und das Acetat der Base enthält, wird dann in einer grossen Schale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand in einem Drei-Literkolben mit Wasser eingespült. Darauf wird die Base durch Alkali freigemacht und durch einen starken Strom Wasserdampf übergetrieben. Das erste Destillat von etwa 180 cbcm enthält den grössten Teil der Base, welche durch einige Stangen Kali möglichst entwässert und hernach rektifiziert wird. Von 130 Grad an geht ein Produkt über, das etwa 98 Procent Base enthält. Siedepunkt der reinen Base (aus dem Chlorhydrat mit Kali erhalten) 145 Grad. Die unter 130 Grad übergehende Fraktion wird nochmals entwässert und destilliert. Die Ausbeute an Base betrug 75% der Theorie. Bei längerem Aufbewahren dunkelt die Base nach.

Das Furfurylanim hat sein Analogon im Benzylamin, und es war von vorn herein anzunehmen, dass es entsprechende Derivate bilde, bei deren Darstellung man jedoch Rücksicht auf die leichte Zerstörbarkeit des Furfuranrings zu nehmen hatte. Von Derivaten wurden bis jetzt nur dargestellt: Furfurylbenzamid und Difurfuryloxamid von Doellner[1]) und als sehr schöne und beständige Verbindungeu erkannt.

In den nachfolgenden Untersuchungen finden sich zunächst die beiden Reihen der Thio- und Oxyharnstoffe des Furfurylamins beschrieben; ferner stellte ich einige Guanidine dar, und unterwarf die Base endlich einer Anzahl Operationen, die besonders in einem Falle zu der interessanten Verbindung Nitrofurfurylamin führten.

---

[1]) Doellner, Inaug.-Diss. Berlin 1890. 40.

## Dithiocarbaminsaures Furfurylamin.

$$CS\begin{matrix}NHCH_2C_4H_3O\\SH \cdot NH_2CH_2C_4H_3O\end{matrix}$$

Ammoniak[1]), sowie primäre Basen[2]) treten mit Schwefelkohlenstoff in Reaktion und bilden dithiokarbaminsaures Salz der Base. Hofmann bringt zu diesem Zweck die Base mit Schwefelkohlenstoff in Alkohol zusammen. Zweckmässiger verfährt man zur Reindarstellung des Salzes nach Rudnew[3]), indem man die in wasserfreiem Aether gelöste Base zu dem in einem Kältegemisch befindlichen und in Äther gelösten Schwefelkohlenstoff hinzubringt. 6,8 gr. $CS_2$ wurden mit wasserfreiem Äther vermischt und 16 gr. Furfurylamin in Äther zutropfen lassen. Die Reaktion tritt unter sehr starker Wärmeentwicklung unmittelbar ein nach der Gleichung:

$$CS_2 + 2NH_2CH_2C_4H_5O = CS\begin{matrix}NHCH_2C_4H_3O\\SH \cdot H_2NCH_2C_4H_3O\end{matrix}$$

Nach dem Verdunsten des Äthers erhält man das Salz als glänzend weisse, blättrige Masse, die sich bei längerem Stehen und geringer Temperaturerhöhung gelb färbt. Das Salz ist in Wasser schwer, in Alkohol ziemlich leicht, in Äther, Benzol und Ligroïn sehr schwer löslich. Aus kaltem Alkohol unkrystallisiert, wurde es durch allmähliges Verdunsten des Lösungsmittels in weissen Schuppen von undeutlichem Gefüge erhalten. Analyse:

0,185 gr. Substanz gaben 0,3171 $SO_4Ba$.
S berechnet 23,7 %. S gefunden 23,54 %.

## Furfurylsenföl.

$CSNCH_2C_4H_3O$.

Zum Zweck der Darstellung des Senföls wurde nach den Angaben Hofmanns[4]) verfahren. Das trockene carbaminsaure Salz wurde in der fünffachen Menge Alkohol gelöst und die berechnete Menge Sublimat (ein Mol. auf 4 Mol. Base) 11,06 gr. auf 16 gr. Base in kalter, wässigerer Lösung zugesetzt. Es fällt ein dicker, käsiger

[1]) Zeise, Jahresb. über Fortschr in der Ch. IV 96, Debus, Ann. LXXII 26.
[2]) Hofmann, Ber. I 201.
[3]) Rudnew, Journ. d. russ. ch. Ges. X 188.
[4]) Hofmann, Ber. I 25; 171.

Niederschlag, das Quecksilbersalz der Furfuryldithiocarbaminsäure nach der Gleichung:

$$2CS\begin{matrix}NHR\\SH \cdot H_2NR\end{matrix} + HgCl_2 = Hg(SCSNHR)_2 + 2HCl \cdot NH_2R.$$

Dann erhitzt man unter gleichzeitigem Durchleiten eines starken Dampfstromes. Alkohol destilliert zuerst, gleichzeitig zersetzt sich das Quecksilbersalz gemäss der Gleichung:

$$Hg(SCSNHR)_2 = HgS + H_2S + 2\,CSNR.$$

Es ist dabei jeder Ueberschuss von Sublimat zu vermeiden, weil es zerstörend auf das Senföl einwirkt[1]). Das Senföl geht mit den Wasserdämpfen als schwach gelblich gefärbtes Öl von dem etwas gemilderten, charakteristischen Senfölgeruch über, ist schwerer als Wasser und darin unlöslich. Man äthert es aus und bläst den Äther ab. Bei Anwendung von 16 gr. Furfurylamin hinterbleibt nie mehr als etwa 0,3 gr. Senföl. Von dem Versuche, dasselbe durch Destillation zu reinigen, musste abgesehen werden, da es dabei starke Zersetzung erfuhr. Deshalb wurde es nach dem Trocknen ohne weitere Reinigung der Analyse unterworfen und erwies sich als genügend rein:

0,1312 gr. Substanz gaben 0,216 $SO_4Ba$.
S berechnet 23,02 %. S gefunden 22,61 %.

Die Ausbeute ist minimal, zeige aber bei mehreren Versuchen immer dasselbe Verhältnis. Besseres Resultat wurde auch nicht erzielt, als man statt Sublimat das von Weith[2]) empfohlene Eisenchlorid anwandte. Nach dem Übertreiben des Senföls hinterbleibt in wässeriger Lösung salzsaures Furfurylamin, welches nach dem Eindampfen wieder auf Base verarbeitet wird.

Die geringe Ausbeute an Senföl erlaubte nicht, daraus den Monofurfurylthioharnstoff mittels alkoholischen Ammoniaks darzustellen. Es wurde deshalb versucht, denselben nach Analogie des von Paterno und Spica[3]) dargestellten Benzylthioharnstoffs aus Furfurylrhodanid durch Erhitzen darzustellen. Jedoch gaben mehrere Versuche, wobei Temperaturen zwischen 100 und 130 Grad angewandt wurden, neben unverändertem Rhodanid nur Zersetzungsprodukte.

---

[1]) Hofmann, Ber. VIII 108.
[2]) Weith, Ber. VIII 461.
[3]) Paterno und Spica, Ber. IX 81.

## Difurfurylthioharnstoff.

$$CS\begin{matrix}NHCH_2C_4H_3O\\NHCH_2C_4H_3O\end{matrix}$$

Es standen drei Wege offen, zu diesem Körper zu gelangen. Man konnte Thiophosgen ($CSCl_2$) auf die Base, oder die Base auf das oben beschriebene Senföl einwirken lassen, oder endlich das dithiocarbaminsaure Salz längere Zeit auf 110° erhitzen. Die letztere Methode ist wegen der leichten Darstellung des Ausgangsmaterials vorzuziehen. Schon bei gelindem Erhitzen des trockenen Salzes beginnt die Zersetzung. Vollständig ist sie bei 100° und erfolgt wesentlich nach der Gleichung:

$$CS\begin{matrix}NHR\\SH \cdot H_2NR\end{matrix} = H_2S + CS\begin{matrix}NHR\\NHR\end{matrix}$$

Daneben bildet sich Senföl und weiter gehende Zersetzungsprodukte. Die tiefbraun gefärbte Masse wird mit viel heissem Wasser ausgezogen und filtriert. Der Harnstoff krystallisiert beim Erkalten des Wassers in prismatischer Form. Er löst sich leicht in Alkohol, weniger leicht in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Ligroïn u. s. w. und schmilzt bei 85—86°. Die Ausbeute ist weit geringer als nach der Theorie zu erwarten war. Bei Temperaturen über 100° zersetzt er sich, wobei Senföl nachzuweisen ist. Analyse:

0,179 gr Substanz gaben 0,1705 gr. $SO_4Ba$.
S berechnet 13,13 %. S gefunden 13,08 %.

## Methylfurfurylthioharnstoff.

$$CS\begin{matrix}NHCH_3\\NHCH_2C_4H_3O\end{matrix}$$

Gemischte Furfurylthioharnstoffe sind leicht aus den entsprechenden Senfölen und Furfurylamin zu erhalten. Man vermischte 0,37 gr. Methylsenföl mit 0,5 gr. Base. Unter starker Wärmeentwicklung erstarrte die Masse. Die Reaktion erfolgt nach der Gleichung:

$$CSNCH_3 + NH_2R = CS\begin{matrix}NHCH_3\\NHR\end{matrix}$$

Dann wurde der Harnstoff auf dem Wasserbade zum Schmelzen gebracht, um die Reaktion zu Ende zu führen und erkalten lassen.

Der Harnstoff löst sich ziemlich leicht in Alkohol, schwerer in Äther und Chloroform, noch schwerer in Benzol und ganz schwach in Ligroïn. Wasser löst ihn in der Wärme, wobei indessen schon eine teilweise Zersetzung eintritt. Aus verdünnten Alkohol umkrystallisiert erhielt man ihn in Form von prismatischen Kryställchen, die bei 83° schmelzen. Eine Analyse der Substanz ergab:

0,185 gr. Harnstoff gaben 0,251 gr. $SO_4Ba$.
S berechnet 18,82 %. S gefunden 18,65 %.

## Äthylfurfurylthioharnstoff.

$$CS\begin{matrix}NHC_2H_5\\NHCH_2C_4H_3O\end{matrix}$$

Zu 0,43 gr. Äthylsenföl wurden 0,5 gr. Base zugesetzt. Die Masse erstarrte erst nach einiger Zeit zu derben Krystallen. Die Löslichkeit des Äthylharnstoffes ist beträchtlich grösser die des Methylharnstoffs. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, etwas schwerer in Benzol und noch schwerer in Ligrom. Aus Benzol umkrystallisiert, erhielt man ihn in Nadeln. In heissem Wasser zersetzte er sich mit noch grösserer Leichtigkeit als der Methylharnstoff. Der Schmelzpunkt wurde zu 67° gefunden. Analyse:

0,1662 gr. Substz. gaben 0,213 gr. $SO_4Ba$.
S berechnet 17,4 %. S gefunden 17,55 %.

## Allylfurfurylthioharnstoff.

(Furfurylthiosinnamin)

$$CS\begin{matrix}NHC_3H_5\\NHCH_2C_4H_3O\end{matrix}$$

wurde aus einem Gramm Allylsenföl und einem Gramm Base dargestellt. Die Reaktion tritt sofort ein, wie die Wärmeentwicklung beweist, doch blieb das Reaktionsgemisch dickflüssig ölig. Nachdem er durch längeres Stehen im Exsiccator entwässert worden war, erhielt man den Harnstoff bei vielem Umrühren fest. Seine Löslichkeit war zwar bei den gewöhnlichen Lösungsmitteln dieselbe wie die des Aethylharnstoffs, jedoch fiel er beim Sättigungspunkt nie krystallinisch, sondern als Oel aus; und konnte er so nicht umkrystallisiert werden. Die aus der ursprünglichen Reaktion hervorgegangene, feste Masse erwies sich, auch nachdem sie trocken

geworden, zur Analyse ungeeignet. Man liess deshalb die längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzte dickflüssige Masse Monate lang in einem guten Exsiccator stehen, wobei schöne, prismatische Krystalle ausschossen. Ein Versuch, den Harnstoff in dieser Form umzukrystallisieren misslang. Deshalb wurden nach dem Absaugen auf einer Thonplatte die Krystalle, welche zwischen 42 und 43° schmolzen, direkt zur Analyse verwandelt und erwiesen sich als hinlänglich rein:

0,168 gr. Substz. gaben 0,201 gr. $SO_4Ba$.
S berechnet 16,33 %. S gefunden 16,42 %.

## Phenylfurfurylthioharnstoff.

$$CS\begin{matrix}NHC_6H_5\\NHCH_2C_4H_3O\end{matrix}$$

0,67 gr. Phenylsenfül und 0,5 gr. Base traten beim Vermischen unmittelbar in Reaktion. Der Harnstoff wurde einige Zeit auf dem Wasserbade digeriert und erstarrte beim Erkalten. In kaltem Wasser unlöslich, löst er sich in heissem auf. Er ist löslich in Alkohol, weniger in Aether, schwer in Benzol und Chloroform, schwach in Ligroïn. Aus Benzol unkrystallisiert, erhielt man ihn in Säulen vom Schmelzpunkt 128°. Die Analyse führte zu folgendem Resultat:

0,136 gr. Substz. gaben 0,155 gr. $SO_4Ba$.
S berechnet 13,79 %. S gefunden 13,69 %.

## p. Tolylfurfurylthioharnstoff.

$$CS\begin{matrix}NHC_6H_4CH_3\\NHCH_2C_4H_3O\end{matrix}$$

wurde beim Zusammenbringen von 0,75 gr. p. Tolylsenföl (welches auf die gewöhnliche Weise aus dem p. Ditolylthioharnstoff mittels Phosphorsäure erhalten war) und 0,5 gr. Base unmittelbar als feste Masse erhalten. In Alkohol ist er weniger löslich als Phenylharnstoff, in Aether ziemlich schwer, in Benzol nur schwach, in Ligroïn vollständig unlöslich. Ziemlich löslich ist er in Toluol, so dass er daraus leicht umzukrystallisieren war. Er wurde daraus als eine perlmutterartig glänzende Krystallmasse erhalten und zeigte den Schmelzpunkt 165°. Bei der Analyse erhielt man aus

0,1852 gr. Substz. 0,1763 gr. $SO_4Ba$.
S berechnet 13,00 %. S gefunden 13,21 %.

## m. Xylylfurfurylthioharnstoff.

$$CS\begin{matrix}\diagup NHC_6H_3(CH_3)_2\\ \diagdown NHCH_2C_4H_3O\end{matrix}$$

Beim Vermischen von 0,9 gr. m. Xylylsenföl, das analog dem Tolylsenföl aus dem gewöhnlichen Xylidin

$$[(C_6H_3(CH_3)_2NH_2(CH_3:CH_3:NH_2 = 1:3:4)]$$

erhalten wurde, mit 0,5 gr. Base trat eine Reaktion ein, wie an der Wärmeentwicklung zu merken war. Jedoch dauerte es wie beim Allylharnstoff wieder einige Zeit, bis die Masse fest wurde. Der Harnstoff war in Alkohol leicht, in Äther ziemlich leicht, etwas schwerer in Benzol und fast unlöslich in Ligorin. Aus Benzol wurde er nach längerer Zeit krystallinisch erhalten und schmolz bei 121,5°.

0,174 gr. Substz. gaben 0,159 gr. $SO_4Ba$.
S berechnet 12,4 %. S gefunden 12,55 %.

## Furfurylharnstoff.

$$CO\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NHCH_2C_4H_3O\end{matrix}$$

Monosubstituierte Harnstoffe sind bei einer grossen Anzahl Basen beim Kochen, resp. Eindampfen einer wässerigen Lösung des cyansauren Salzes durch Molekularumlagerung erhalten worden, eine Reaktion, die nichts anders als eine Erweiterung der ursprünglichen Wöhlerschen Methode der Harnstoffdarstellung aus cyansaurem Ammonium ist.

1 gr. salzsaures Furfurylamin wurde mit 0,605 gr. cyansaurem Kalium in wässeriger Lösung auf dem Wasserbade digeriert. Die Flüssigkeit wird auf ein kleines Volum eingedampft und erkalten lassen. Bei gelindem Reiben mit dem Glasstabe scheidet sich dann der Furfurylharnstoff als krystallinische Masse aus. Die Reaktion war nach der Gleichung vor sich gegangen:

$$C_4H_3OCH_2NH_2.HCl + CONK = CO\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NHCH_2C_4H_3O\end{matrix} + KCl$$

Am besten wird der Harnstoff aus heissem Wasser umkrystallisiert, woraus man ihn in Schuppen von schönem Glanz erhält. In Alkohol ist er ziemlich, weniger in Äther und Chloroform,

schwach in Benzol, ganz schwach in Ligroin löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 110—111°.

0,319 gr. Substz. gaben bei der Verbrennung 56,3 cbcm. N bei 22° und 758 mm Barmstd.

N berechnet 20,00 %. N gefunden 19,94 %.

## Difurfurylharnstoff.

$$CO\begin{cases}NHCH_2C_4H_3O\\NHCH_2C_4H_3O\end{cases}$$

Dieser Harnstoff konnte eventuell analog dem Diphenylharnstoff erhalten werden durch Zusammenschmelzen des salzsauren Furfurylamins mit Harnstoff. Indessen war dieser Weg von vorn herein verschlossen wegen der leichten Zersetzlichkeit des salzsauren Salzes. Aus demselben Grunde konnte die zweite Methode der Einwirkung der Base auf den Isocyansäureäther der Base nicht angewandt werden, da der Äther erst wieder durch Überleiten von Phosgen über geschmolzenes salzsaures Salz erhalten wird. Die dritte Methode besteht in der Einwirkung von Phosgen auf die freie Base und soll nach der Gleichung vorgehen:

$$COCl_2 + 2H_2NR = CO\begin{cases}NHR\\NHR\end{cases} + 2HCl.$$

Die frei werdende Salzsäure aber neutralisiert einen Teil der Base, so dass nur die Hälfte der angewandten Base in Harnstoff übergeführt wird. Um diesem Übelstande, den die sonst sehr praktische Methode hatte, abzuhelfen, setzte ich auf Vorschlag von H. Dr. Marckwald Kalilauge zu (in Analogie der Baumannschen Benzoylierung in alkalischer Lösung), welche als stärkere Base die Salzsäure absättigte und es so erlaubt, die ganze Base in Harnstoff überzuführen. Man verfuhr zur Reaktion nun so, dass man im Scheidetrichter das Gemisch von Furfurylamin und starker Kalilauge mit der käuflichen Lösung von Phosgen in Benzol so lange schüttelte, als sich noch Harnstoff bildet. Die Umsetzung ist dann quantitativ und lässt sich leicht bei allen Basen anwenden, die sich in Wasser lösen. Der Difurfurylharnstoff wurde beim Abdampfen des Benzols und mehrfachem Waschen mit Wasser, worin er nicht löslich ist, zur Entfernung von KCl und KOH in Schuppen erhalten. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist er nur mässig löslich. Am besten wird er aus Benzol umkrystallisiert. Man erhält ihn so in perlmutterähnlich

glänzenden Blättchen, deren intensiver Geruch an Eberwurzel (Carlina acaulis) erinnert. Schmelzpunkt 128°. Die Analyse führte zu folgendem Resultat:

I. 0,3001 gr. Substz. gaben 0,1505 $H_2O$.
II. 0,2915 gr. „ „ 0,6395 $CO_2$.
III. 0, 299 gr. „ „ 34,24 cbcm N.
bei 19,5° u. 746 mm Bst.

| Berechnet für $C_{11}H_{12}N_2O_3$: | Gefunden: |
|---|---|
| C 60 % | 59, 8 % |
| H 5,45 % | 5,57 % |
| N 12,73 % | 12,84 % |
| O 21,82 % | — |
| 100,00 | |

Zur Darstellung gemischter Furfuryloxyharnstoffe geht man am besten von dem betr. Carbimiden aus. In der Fettreihe sind dieselben nach Wurtz durch Destillation eines innigen Gemisches von alkylschwefelsaurem Kalium mit cyansaurem Kalium zu erhalten nach der Gleichung:

$$SO_4\begin{matrix}K\\R\end{matrix} + CONK = SO_4\begin{matrix}K\\K\end{matrix} + CONR.$$

Es wurden so dargestellt Äthyl- und Amylcarbimid, beide von dom bekannten, scharfen, zu Thränen reizenden Geruch. Doch sind die Ausbeuten gering, da ein grosser Teil des Carbimids sich polymerisiert zu Cyanursäureäther.

## Äthylfurfurylharnstoff.

$$CO\begin{matrix}NHC_2H_5\\NHCH_2C_4H_3O\end{matrix}$$

0,73 gr. Äthylcarbimid und 1 gr. Base traten beim Vermischen in Reaktion. Aus der dickflüssigen Masse entstehen nach einiger Zeit prismatische Krystalle. Der Harnstoff war ziemlich löslich in Wasser, leicht in Alkohol, weniger in Aether und in den anderen Lösungsmitteln. Zur Reinigung aus verdünntem Alkohol unkrystallisiert, zeigte er den Schmelzpunkt 95—96°. Eine Analyse ergab:

0,213 gr. Harnstoff gaben 31,3 cbcm. N bei 21° und 762 mm Brmstd.

N berechnet 16,66 %. N gefunden 16,8 %.

## Amylfurfurylharnstoff.

$$CO\begin{matrix}NHC_5H_{11}\\NHCH_2C_4H_3O\end{matrix}$$

Beim Vermischen von 1,17 gr. Amylcarbimid vom Siedepunkt 134° mit 1 gr. Base entstand ein dickflüssiges Oel, das nach längerer Zeit fest wurde. Die Löslichkeit des Amylfurfurylharnstoffs ist etwa dieselbe wie die des Äthylharnstoffs. Aus Benzol unkrystallisiert erhielt man ihn in schönen Prismen vom Schmelzpunkt 120—121°. Bei dieser Temperatur sublimiert ein Teil des Harnstoffs. Analyse:

0,242 gr. Substz. gaben 28,95 cbcm N bei 23,5° und 764 mm. Brmstd.

N berechnet 13,33 %. N gefunden 13,45 %.

Zur Darstellung von Phenyl-, Tolyl- und Xylylcarbimid verfuhr ich nach Angaben von Hentschel, welcher Carbimide der aromatischen Reihe durch Ueberleiten von Phosgen über das geschmolzene salzsaure Salz der Base darstellte. In einer tubulierten Retorte wird das lufttrockene, salzsaure Salz zum Schmelzen gebracht und nun ein Strom Phosgengas über- resp. eingeleitet. Die Retorte ist am besten mit Vorstoss und gutem Kühler zu verbinden. Als Abschluss des Apparats ist dann noch eine grosse, mit Wasser gefüllte Waschflasche anzubringen, um vor dem Phosgen und der bei der Operation sich bildenden Salzsäure geschützt zu sein. Der Prozes verläuft in folgenden Phasen, die während der Reaktion deutlich von einander zu unterscheiden sind:

1) $$CO : Cl_2 + 2RNH_2HCl = CO\begin{matrix}NHR\\NHR\end{matrix} + 4HCl$$

2) $$CO\begin{matrix}NHR\\NHR\end{matrix} + CO : Cl_2 = 2CONR + 2HCl.$$

Es sind nun bei der Operation eine Reihe Vorsichtsmassregeln zu beachten. Vor allen Dingen darf die Temperatur der geschmolzenen salzsauren Base den Schmelzpunkt wo möglich nicht überschreiten, da sonst das salzsaure Salz sowohl, wie der entstehende und bei wenig höherer Temperatur ebenfalls flüchtige Harnstoff, begünstigt durch die entweichenden Gase, sublimieren und so den Apparat verstopfen; ausserdem muss das Phosgen in ziemlich kräftigem, jedoch konstantem Strom möglichst in die geschmolzene Masse eingeleitet werden. Zu diesem Zweck erhält man die Temperatur des Wassers, in welchem man die mit flüssigen Phosgen gefüllte

Röhre während des Prozesses einstellt, auf etwa 12°. Unter Beobachtung dieser Vorsichtsmassregeln geht die Operation ziemlich glatt von statten. Das Ende ist bezeichnet durch viel unzersetzt durchgehendes Phosgen, das sich in der Waschflasche nachweisen lässt. Dann wird in einem Strom Phosgen das entstandene Carbimid überdestilliert und sammelt sich als wasserklare Flüssigkeit in der Vorlage. Die Ausbeuten entsprachen ziemlich der Theorie. Phenylcarbimid ist eine stark zu Thränen reizende Flüssigkeit vom bekannten Siedepunkt 163°; o. Tolylcarbimid zeigt ebenfalls einen scharfen, neben einem ziemlich lebhaften Blausäuregeruch, und zeigte den Siedepunkt 186°; beim m. Xylylcarbimid, aus dem vorerwähnten, gewöhnlichen Xylidin erhalten, trat der Blausäuregeruch sehr charakteristisch auf. Der Siedepunkt des letzteren lag bei 201°. Bei der Destillation der Carbimide werden sie vor allen Dingen von einer Menge in ihnen gelöster Salzsäure befreit. Sie lassen sich in reinem Zustande lange Zeit unverändert aufbewahren. Eine Analyse des bisher noch unbekannten m. Xylycarbimids ergab:

I. 0,214 gr. Substz. gaben 0,123 gr. $H_2O$ und 0,576 gr. $CO_2$.
II. 0,202 gr. Substz. gaben 17,8 cbcm N bei 21° und 760 mm Brmstd.

| Berechnet für $C_9H_9NO$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 73,47 % | 73,55 % |
| H | 6,12 „ | 6,36 „ |
| N | 9,52 „ | 9,7 „ |
| O | 10,89 „ | |
| | 100,00 % | |

## Phenylfurfurylharnstoff.

$$CO\begin{matrix}NHC_6H_5\\NHCH_2C_4HO_3\end{matrix}$$

Zu 1 gr. Phenylcarbimid wurden 0,82 gr. Base zutropfen lassen. Unter starker Erwärmung erstarrte die Masse. Die Reaktion ging nach der Gleichung vor sich:

$$CONC_6H_5 + H_2NR = CO\begin{matrix}NHC_6H_5\\NHR\end{matrix}$$

Der Harnstoff ist in warmem Alkohol ziemlich löslich, etwa (1 : 10), weniger in Äther, Benzol und Ligroin. Aus Alkohol umkrystallisiert erhielt man ihn in schönen Nadeln vom Schmelzpunkt 124°. Analyse:

0,2092 gr. Substz. gaben 23,25 cbcm N bei 20° und 766,4 mm Brmstd.

N berechnet 12,96 %. N gefunden 12,82 %.

## o. Tolylfurfurylharnstoff.

$$CO\begin{cases}NHC_5H_4CH_3\\NHCH_2C_4H_5O\end{cases}$$

wurde beim Vermischen von 1 gr. o. Tolylcarbimid mit 0,73 gr. Base erhalten. Seine Löslichkeit ist bedeutend geringer als die des Phenylharnstoffs. Bei langsamer Krystallisation erhält man ihn aus Alkohol in langen, glänzenden Nadeln, die bei 168—168,5° schmelzen. Die Analyse führte zu folgendem Resultat:

0,200 gr. Substz. gaben 20,5 cbcm N bei 23° und 765 mm Brmstd.

N berechnet 12,17 %. N gefunden 12,02 %.

## m. Xylylfurfurylharnstoff.

$$CO\begin{cases}NHCH_3(CH_3)_2\\NHCH_2C_4H_3O\end{cases}$$

Beim Zusammenbringen von 1 gr. m. Xylylcarbimid und 0,66 gr. Base trat eine sehr lebhafte Reaktion ein. Die Masse erstarrte momentan. Wie die vorhergehenden Harnstoffe ist auch dieser in heissem Wasser nur sehr wenig und auch in Alkohol weniger als der o. Tolylharnstoff löslich und entsprechend geringer in den anderen Lösungsmitteln. Trotz langsamer Krystallisation aus Alkohol, gelang es nicht, ausgebildete Krystalle zu erhalten. Meist fiel eine verfilzte Masse aus, die den Schmelzpunkt 178° zeigte. Eine Analyse ergab:

Aus 0,210 gr. Substz. erhielt man 20,6 cbcm. N bei 16° und 760 mm Brmstd.

N berechnet 11,47 %. N gefunden 11,44 %.

## Furfurylguanidin.

$$C\begin{cases}NH_2\\=NCH_2C_4H_3O\\NH_2\end{cases}$$

Es wurden eine Reihe von Versuchen angestellt, zu Furfurylguanidin zu gelangen. Analog der Darstellung von Phenylguanidin wurde

nach Angaben von Hofmann[1]) Thioharnstoff $\left(CS\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right)$ in Alkohol gelöst, die berechnete Menge Base zugesetzt und mit Quecksilberoxyd entschwefelt. In der Kälte, wie bei der Siedetemperatur erhielt man aber nur Cyanamid mit mehr oder weniger Dicyandiamid vermengt, neben freiem Furfurylamin. Auch beim Zusammenbringen von Cyanamid mit Base wurde kein Resultat erzielt. Deshalb machte ich den Versuch, das salzsaure Salz des Furfurylguanidins darzustellen nach Angaben von Erlenmeyer[2]), der die Reaktion beim Methylamin durchführte. 1 gr. Cyanamid (erhalten durch Entschwefeln von Thioharnstoff mittels Quecksilberoxyds in absolut-alkoholischer Lösung und Ausäthern des eingedampften Filtrats) wurden mit 3,18 gr. trockenen, salzsauren Furfurylamins und absolutem Alkohol in ein Rohr eingeschlossen und 2 Stunden lang im Dampfbade auf 100° erhitzt. Nach dem Abdampfen des Alkohols blieb eine braun gefärbte zähflüssige Masse zurück, die durch Thierkohle leicht entfärbt wird und im Exsiccator in Blättchen krystallisiert, die an der Luft wieder zerfliessen. War die Reaktion, wie zu vermuten, nach der Gleichung vor sich gegangen:

$$CNH \cdot NH + HCl \cdot H_2NR = C\begin{matrix}NH_2\\=NR \cdot HCl,\\NH_2\end{matrix}$$

so hatte man das salzsaure Furfurylguanidin vor sich. Das entstandene salzsaure Salz lieferte ein aus wässeriger Lösung in schönen Prismen krystallisierendes Pikrat. Dasselbe wurde scharf getrocknet (Schmelzpunkt unter teilweiser Zersetzung 188°) und der Analyse unterworfen:

0,192 gr. Substz. gaben 37,8 cbcm N bei 20° und 764 mm Brmstd.

N berechnet für $C\begin{matrix}NH_2\\=NCH_2C_4H_3O \cdot C_6H_2\overset{(NO)_3}{OH}\\NH_2\end{matrix}$ 22,82 %. N gefunden 22,64 %.

Das salzsaure Guanidin liefert ausserdem mit Platinchlorid ein Doppelsatz, das in kaltem Wasser ziemlich löslich ist und sich in heissem zersetzt. Man erhielt es bei längerem Stehen im Exsiccator

[1]) Hofmann, Ber. II 458.
[2]) Erlenmeyer, Ber. III 896.

als rotorangefarbene krystallinische Masse, die abgesaugt und mit Alkohol-Äther gewaschen wurde.

Von dem sorgfältig getrockneten Salz wurde eine Platinbestimmung gemacht, die zu folgendem Resultat führte:

0,23 gr. Substz. gaben 0,066 gr. Pt.

Pt berechnet 28,58 % für

$$\left(C\begin{cases}NH_2\\ NCH_2C_4H_3O\\ NH_2\end{cases}\right)_2 \cdot H_2PtCl_6$$

Pt gefunden 28,7 %.

Feuchtes Silberoxyd, welches aus dem Chlorhydrat des Furfurylguanidins die Base in Freiheit setzen sollte, blieb ohne Einwirkung.

## Diphenylfurfurylguanidin.

$$C\begin{cases}NHC_6H_5\\ NCH_2C_4H_3O\\ NHC_6H_5\end{cases}$$

Während Cyanamid mit Furfurylamin nicht in Reaktion trat, entstand Diphenylfurfurylguanidin beim Zusammenbringen von 2 gr. Carbodiphenylimid, $C\begin{cases}NC_6H_5\\ NC_6H_5\end{cases}$ (erhalten durch Entschwefeln von Diphenylthioharnstoff mittels Quecksilberoxyds) und 1 gr. Base in Form einer festen amorphen Masse, die aus kaltem Alkohol in langen Nadeln krystallisiert. Schmelzpunkt 80—81°. In kaltem Wasser unlöslich, zersetzt sich die Base in heissem Wasser. In Äther und den übrigen Lösungsmitteln ist sie wenig löslich, ziemlich leicht dagegen in Alkohol. Die Base ist einsäurig und bildet gut krystallisierende Salze. Dargestellt wurden das salzsaure Salz, das Platindoppelsalz, eine braunrote krystallinische Masse und ein in besonders schönen Prismen krystallisierendes Pikrat. Die Salze sind ziemlich leicht löslich in Wasser und den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Eine Analyse ergab:

0,312 gr. Substz. gaben 40 cbcm N bei 19° und 758,5 mm Brmstd.

N berechnet 14,43 %. N gefunden 14,65 %.

Das Furfurylamin lieferte, succ. mit Jodmethyl und Kalilauge behandelt, auch ein methyliertes Jodid, Trimethylfurfurylammoniumjodid, $C_4H_3OCH_2N(CH_3)_3J$, ein zähflüssiges, rotbraun gefärbtes Öl,

welches nicht zum Krystallysiren gebracht werden konnte. Mit feuchtem Silberchlorid geschüttelt und von dem entstandenen Jodsilber abfiltriert, bildet das so erhaltene Chlorid mit Platinchlorid ein krystallisierendes Doppelsalz von tiefrotbrauner Farbe. Analyse:

0,271 gr. Substz. gaben 0,077 gr. Pt.
Pt berechnet für $[C_4H_3OCH_2N(CH_3)_3Cl]_2PtCl_4$ 28,31 %.
Pt gefunden 28,61 %.

Das Bromieren der Base zum Zweck der Darstellung von Dibromfurfurylamin erschien im voraus aussichtslos, weil Br. den Kern angreift.

Nach Hofmanns [1]) Untersuchungen zerfallen die Haloidsalze primärer Amine bei der trockenen Destillation in Alkylhaloid und Ammoniak und schien mir dieser Prozes eine Möglichkeit zu gewähren zu Furfurylchlorid,

$$C_4H_3OCH_2Cl$$

zu gelangen.

Das salzsaure Furfurylamin ist leicht zersetzlich, wie ich bereits beim Eindampfen der Lösung des Salzes in Wasser bemerkt hatte. Ich unterwarf etwa 6 gr. lufttrocknes salzsaures Salz der Destillation in einem Schwefelsäure-Bade. Die Zersetzung beginnt bei 100° und ist bei 180° zu Ende. Trotz vorsichtiger Steigerung der Temperatur trat starke Verkohlung ein und in der Vorlage sammelte sich eine nur geringe Menge flüssigen Destillats. Dasselbe wurde mit Wasser versetzt und mit Äther extrahiert. Das Wasser enthielt Salzsäure, der Äther wahrscheinlich das gesuchte Chlorid, denn Silbernitrat gab starken Niederschlag beim Erwärmen. Indessen war die Ausbeute zu gering, um die Untersuchung zu lohnen.

## Nitrofurfurylamin.

$NO_2 \cdot C_4H_2OCH_2NH_2$.

Die Wasserstoffatome des Furfuranrings sind reaktionsfähig; bekannt sind bis jetzt bromierte Furfurane und einige Nitroverbindungen, Nitrofurfurannitroäthylen und Nitrobrenzschleimsäure. Bei einem Versuch auch Furfurylamin zu nitrieren musste vor allen Dingen die Amidogruppe vor der Einwirkung der Salpetersäure geschützt werden. Zu diesem Zweck stellte ich die Acetylverbindung der Base dar. Dieselbe konnte jedoch nicht zur

[1]) Hofmann J. 1860. 343.

Krystallisation gebracht werden. Nun wurden 8 gr. acetyliertes Furfurylamin in der doppelten Menge Eisessig gelöst und 3,2 gr. rauchende Salpetersäure tropfenweise zugesetzt. Unter merkbarer Erwärmung trat Reaktion ein und musste, da bei höherer Temperatur Zersetzung eintrat, gut gekühlt werden. Das mit Wasser verdünnte und mit der berechneten Menge Kali versetzte Reaktionsgemisch wird mit Chloroform extrahiert. Nach dem Abblasen des Chloroforms hinterbleibt ein fast reingelb gefärbtes Öl, welches, da es mit Wasserdämpfen flüchtig ist, auf diese Weise gereinigt, dem Wasser durch Chloroform entzogen und nach dem Abblasen des Chloroforms der Analyse unterworfen wurde. Von dem Versuch den Körper durch Destillation zu reinigen musste abgesehen werden, da er unterhalb des Siedepunktes Zersetzung erlitt.

0,181 gr. Substz. gaben 30,9 cbcm N bei 21° und 756 mm Brmstd.

N berechnet 19,72 %. N gefunden 19,34 %.

Die Reaction war also gelungen und hatte direct zum Nitrofurfurylamin geführt. Bei der Destillation mit Wasserdampf war also die Acetylgruppe abgespalten worden. Das salzsaure Salz der Base krystallisiert in weissen Prismen und bildet ein orangerotes Platindoppelsalz. Beide Verbindungen sind in Wasser, Alkohol und den gewöhnlichen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich. Eine schöne Verbindung ist auch das Pikrat, das sich inbezug auf seine Löslichkeit wie die beiden andern Salze verhält.

---

Begonnen wurden vorliegende Untersuchungen im Wintersemester 1889/90 und im Sommer 1890 zu Ende geführt.

An dieser Stelle sei es mir vergönnt Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. Landolt meinen Dank auszusprechen für die Teilnahme, die er mir bewiesen hat; ebenso danke ich Herrn Privatdozenten Dr. Marckwald für die Fürsorge und liebenswürdige Förderung, die er mir während meiner Arbeit hat zu teil werden lassen.

# Vita.

Natus sum, Augustinus Deutzmann, Düsseldorfi, Borussus, a. d. V. Id. Octobris anni MDCCCLXV, patre Johanne, matre Anne, e gente Hortz, quos adhuc vivos benignus deus mihi servavit. Fidei adictus sum catholicae. Primordiis literarum Elberfeldi imbutus sum in gymnasio, quod dicitur oppidanum, quam scholam IX per annos frequentavi ibique maturitatis testimonium adeptus sum. Tum nomen meum inscripsi albo academico Bonnae in academia Fridericia-Guilhelma et per tria semestria studiis me dedi chemicis, physicis, mathematicis, philosophicis. Me erudierunt viri doctissimi ornatissimique: Birlinger, Clausius, Kekulé, de Lilienthal, J. Bona Meyer, Wallach, Witte. Deinde me contuli Berolinam, ibique numero civium universitatis Fridericiae-Guilhelmae adscriptus sum; qua in academia quinque per semestria iisdem studiis, scholisque interfui virorum illustrissimorum: Biedermann, Gabriel, Landolt, Marckwald, Reissert, Wesendonck, Will.

Quibus omnibus qui summa comitate ac liberalitate in studiis me adjuvere, gratias habeo quam maximas semperque habebo.

---

# Thesen.

1. Für die Cyanursäure gilt Hofmanns Constitutionsformel mit 3 OH-Gruppen.

2. Der Isomorphismus ist kein Mittel zur Bestimmung von Atom- und Molekulargewichten.

3. Die Atomenlehre des Demokrit ist herausgewachsen und nur zu verstehen aus den Grundbegriffen der Lehre des Parmenides.